ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 NOVEMBRE 1946.

PRÉSIDENCE DE M. ÉLIE CARTAN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à MM. **Ernest Gaümann**, Directeur des Instituts de Botanique de l'École supérieure polytechnique fédérale de Zurich, **Holbrook Mann Mac Neille**, Professeur au Kenyon College, Directeur des recherches de l'Amirauté américaine à Londres, qui assistent à la séance.

M. le **Président** annonce à l'Académie qu'à l'occasion de la fête de l'Armistice, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 13 novembre au lieu du lundi 11.

M. **Albert Pérard** annonce à l'Académie que le Comité international des Poids et Mesures a tenu, du 22 au 29 octobre, sa première session officielle depuis 1937. Sur 15 membres, dont 5 nouveaux élus, 11 ont été présents. Les Membres suédois, yougoslave et roumain, qui devaient aussi venir, n'ont pu, semble-t-il, accomplir leur voyage; du Membre japonais, on n'avait aucune nouvelle.

M. John Edward Sears, de nationalité anglaise, a été élu Président jusqu'à la session suivante, et M. Marcel Dehalu (Belge), Secrétaire.

Le Comité a entendu et approuvé les Rapports du Directeur du Bureau international, qui résumaient les travaux de haute métrologie accomplis depuis 1937 malgré les difficultés de la guerre.

Sans parler des résolutions d'ordre administratif, toutes favorables à la bonne marche et au développement ultérieur du Bureau international, il convient de noter les intéressantes discussions qui ont eu lieu :

sur l'emploi futur, comme étalon primaire de longueur, d'une longueur d'onde lumineuse donnée, soit par l'isotope 198 du mercure, obtenu en partant de l'or, soit par l'isotope 84 du krypton;

et sur le repère thermométrique que pourrait constituer le point triple de l'eau, plus précis que le point de fusion de la glace.

Les décisions les plus importantes ont été celles qui se rapportent aux changements d'unités.

Les unités électriques actuelles du système pratique dites *internationales*, à caractère conventionnel, reposant sur des phénomènes physiques, seront remplacées par les unités *absolues* dérivant du système M. K. S. (mètre, kilogramme, seconde), qui devront être mises partout en application à partir du 1er janvier 1948. Les rapports de transformation sont les suivants :

1 ohm international moyen = 1,00049 ohm absolu,
1 volt » » = 1,00034 volt absolu.

A la même date, devra également entrer dans la pratique la *bougie nouvelle*, de grandeur pratiquement identique à la bougie internationale (*bougie décimale* dans la loi française), mais définie par la brillance du corps noir qui, à la température de solidification du platine, sera de 60 de ces bougies nouvelles par centimètre carré.

Au sujet de l'unité de chaleur, que le Comité consultatif de Thermométrie et Calorimétrie auprès du Comité international proposait de faire dépendre de l'unité d'énergie, joule ou watt-heure, avec définition de la calorie comme équivalente à 1/860 watt-heure, la décision, après discussion, a été reportée à plus tard.

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Sur l'origine de la découverte de la Radioactivité.* Note de M. **Gabriel Bertrand.**

On vient de commémorer, par une belle série de conférences au Muséum d'Histoire naturelle et à l'École Polytechnique, l'une des plus grandes découvertes dont la Science se soit enrichie, la découverte de la Radioactivité.

Je crois intéressant de faire connaître que si cette découverte ne date officiellement que des publications de Henri Becquerel à l'Académie des Sciences en 1896 et, plus précisément, de celles du 30 mars et du 18 mai, la première observation par ce savant d'un phénomène dû à la radioactivité est très notablement antérieure.

Notre illustre Confrère vint un jour me voir dans le laboratoire que j'occupais derrière le grand amphithéâtre du Muséum d'Histoire naturelle, à quelques pas de la maison qu'il habitait et du laboratoire où il travaillait.

Il me présenta un petit bloc noir que je reconnus immédiatement à son aspect et à sa densité pour de la pechblende. C'était bien de la pechblende, me confirma-t-il. Il avait enfermé dans un tiroir une plaque photographique, enveloppée de papier à aiguilles, après avoir posé dessus le morceau de pechblende. Lorsque, après quelques jours, il se servit de la plaque, une grande tache apparut au développement, tache qu'il reconnut de la grandeur et de la forme du morceau de pechblende. « Pouvez-vous, ajouta-t-il en terminant, me donner comme chimiste une explication de ce phénomène ? ».

J'avais eu l'occasion d'étudier la pechblende quelques années avant dans le laboratoire de Frémy et d'en faire une analyse aussi complète que possible. Je répondis à Henri Becquerel que ce minerai était ordinairement très complexe, pouvait contenir des sulfures, que sous l'influence de l'air humide son échantillon avait peut-être dégagé des traces d'hydrogène sulfuré imperceptibles à l'odorat, mais auquel la couche de gélatino-bromure d'argent était extrêmement sensible. Étant donnée la compacité de la pechblende, je ne tenais pas cette explication pour très probable, mais elle n'était pas impossible. En tout cas, on pouvait la vérifier, par exemple en recouvrant la plaque photographique d'une feuille de papier à chocolat (cette feuille était alors en étain) ou, plus spécifiquement, de papier à filtre imprégné d'un sel de plomb. D'accord avec lui, j'abreuvais une feuille de papier Berzélius d'une solution d'acétate de plomb et, après égouttage et dessiccation, je lui apportais.

Quelques jours plus tard, Henri Becquerel revint me voir et m'informa que mon explication n'était pas exacte mais, ajouta-t-il, *j'en ai trouvé une*. Je n'eus pas l'indiscrétion de lui demander en quoi elle consistait; les découvertes qui suivirent m'apportèrent l'éclaircissement attendu et, du même coup, elles nous révèlent que l'impression fortuite d'une tache provoquée par la pechblende sur une plaque photographique est la première observation qui fut faite par Henri Becquerel de la radioactivité.

A quelle date se situe cette observation mémorable ? Comme il est mentionné plus haut, elle est très notablement antérieure et même curieusement antérieure aux publications de 1896. Je ne puis en fixer le jour; elle est éloignée de plus d'un demi-siècle et ne repose que sur ma mémoire. Mais j'ai, pour la déterminer avec une précision suffisante, des points de repère très sûrs.

Quand Henri Becquerel a communiqué à l'Académie des Sciences sa riche moisson d'expériences, je n'étais plus son voisin. La chaire de Chimie appliquée aux corps organisés du Muséum avait quitté le grand amphithéâtre et s'était installée au 61 de la rue Buffon. C'est donc avant ce déménagement qu'avait eu lieu l'observation de Henri Becquerel. D'après mes souvenirs et la consultation de mes cahiers de laboratoire, ce devait être avant la fin de 1893 ou, au plus tard, au commencement de 1894, par conséquent deux années au moins avant que Henri Becquerel ait récolté le fruit mûr de ses réflexions et de ses expériences ([1]).

Il est difficile de savoir en quoi a consisté le travail du savant physicien durant ce long intervalle. Mais, connaissant les belles recherches sur la luminescence et sur l'uranium qui avaient déjà illustré le laboratoire de Physique

([1]) J'ai demandé à l'Administration du Muséum quand avait eu lieu le déménagement de la chaire de Chimie. Mais les archives de cette époque, déjà éloignée, sont en dépôt à la Bibliothèque Nationale et, en raison des fêtes de ces derniers jours, je n'ai pas encore obtenu ce renseignement.

du Muséum, il est logique de penser que Henri Becquerel réfléchissant que la pechblende est un minerai d'uranium, un oxyde de ce métal, a dû imaginer tout de suite que le phénomène dont il avait été le premier observateur pouvait très bien être dû à l'atome même de l'uranium; et, sans doute, a-t-il comparé à la pechblende diverses combinaisons de la même série métallique, dont il ne devait pas manquer dans sa collection. Il restait indiqué de chercher ensuite si d'autres métaux, d'autres substances, pouvaient, à des degrés divers, présenter le même caractère, à reconnaître enfin, ce qui était le plus difficile, si l'action, en tout cas extraordinaire, de l'uranium est primitive ou secondaire, due à une émanation directe du métal ou provoquée par la transformation d'une radiation invisible et très pénétrante. Mais on ne saura avec certitude ce qui s'est passé dans le laboratoire de Physique du Muséum entre 1893 et 1896 que si l'on en trouve quelque trace matérielle, en particulier des notes rédigées à ce sujet.

Ce qui reste certain, c'est que l'immense chaîne de découvertes qui va de la démonstration d'un rayonnement nouveau invisible et pénétrant, d'une intensité constante, indépendante du temps, de l'atome d'uranium, à la découverte d'autres métaux encore plus radioactifs, tels que le radium, le polonium, l'actinium, jusqu'à la radioactivité artificielle et la transmutation des éléments, a trouvé son point de départ dans une expérience forfuite, mais observée et magistralement étudiée par Henri Becquerel.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Œnothéracées. Développement de l'embryon cher le* Circæa lutetiana *L.* Note (1) de M. **René Souèges.**

L'étude embryogénique du *Circæa lutetiana* a conduit aux résultats les plus heureux et les plus encourageants. Dans le 1er groupe de la classification périodique, la case correspondant au mégarchétype V était jusqu'ici restée vide (2). Le *Circæa lutetiana* vient aujourd'hui l'occuper; il représente un type embryonomique bien défini qui devient l'archétype, ou chef de file d'une famille embryogénique toute nouvelle. Ainsi se trouvent encore une fois démontrées la valeur des précisions auxquelles peut conduire le système périodique et la bonne qualité de cet outil de travail pour l'établissement des caractères embryogéniques différentiels.

A la deuxième génération à partir de l'œuf, se constitue, chez le *Circæa lutetiana*, une tétrade en T par division longitudinale de la cellule apicale (*fig.* 2) et division transversale de la cellule basale (*fig.* 3). A cette tétrade succède, par bipartitions régulières, un proembryon octocellulaire à 4 étages, *q*, *m*, *n* et *n'*, comportant au sommet 4 quadrants disposés autour de l'axe dans un plan horizontal (*fig.* 7). Les 4 quadrants se segmentent transversalement pour engendrer 2 étages, *l* et *l'*, de 4 octants (*fig.* 8, 9), tandis que les

---

(1) Séance du 28 octobre 1946.

(2) R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, 2e fasc., Paris, 1939.

4 éléments inférieurs du proembryon octocellulaire demeurent encore indivis; de la sorte, à la 4e génération, le proembryon, au lieu de posséder 16 cellules, n'est que dodécacellulaire.

Dans les octants supérieurs, *l*, les cloisons sont nettement périclines et séparent d'emblée le dermatogène (*fig.* 11, 12). Dans les quatre cellules intérieures, des parois verticales isolent ensuite, extérieurement, des éléments, *cot*, dont deux diamétralement opposés sur le plan transversal deviennent cellules mères des cotylédons, et, autour de l'axe, quatre nouvelles cellules qui entrent dans la construction du point végétatif de la tige (*fig.* 14, 15).

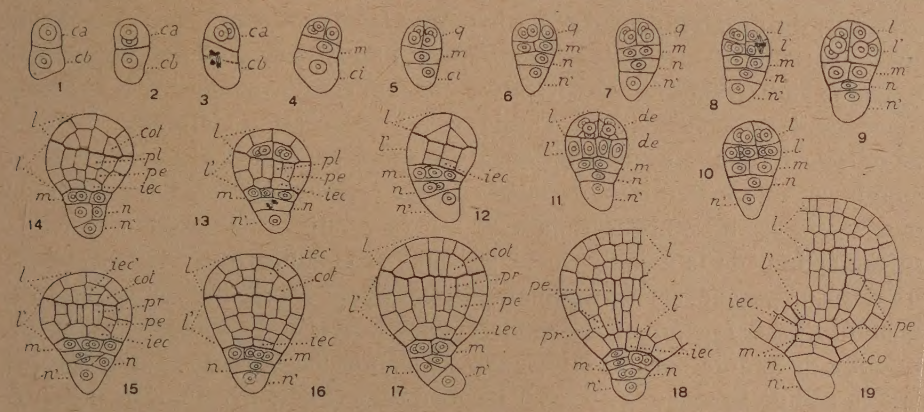


Fig. 1 à 19. — *Circæa lutetiana* L. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *q*, quadrants; *m*, cellule intermédiaire de la tétrade ou primordium de la coiffe; *ci*, cellule inférieure de la tétrade; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci* ou suspenseur proprement dit; *l*, octants supérieurs ou partie cotylée; *l'*, octants inférieurs ou partie hypocotylée; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *pr*, péricycle; *iec*, *iec'*, initiales de l'écorce de la racine et de la tige; *cot*, cellule-mère d'un cotylédon; *co*, coiffe. G. = 290.

Jusqu'aux stades les plus avancés, les éléments composant l'étage *l*, correspondant à la partie cotylée, demeurent bien distincts des éléments produits, en *l'*, par les octants inférieurs.

Les premières segmentations, dans ces derniers, sont verticales et isolent extérieurement le dermatogène (*fig.* 11). Dans les quatre cellules intérieures s'établissent, selon un processus décrit pour la première fois au sujet des *Nicotiana* [3], des cloisons transversales qui séparent, inférieurement, les quatre initiales de l'écorce de la racine, *iec* (*fig.* 12), et, vers le haut, des éléments qui, par divisions verticales, donnent les cellules mères du périblème *pe*, et du plérome *pl* (*fig.* 13). Les cellules de périblème se segmentent transversalement (*fig.* 14, 15), plus tard longitudinalement (*fig.* 18, 19) et, selon la règle générale, en tout premier lieu, au voisinage de la partie cotylée. Les cellules de plérome prennent tout d'abord des cloisons transversales (*fig.* 14) ou bien longitudinales; dans ce dernier cas, les premiers éléments du péricycle se trouvent directement individualisés (*pr*, *fig.* 15); dans le premier cas, ils ne le sont qu'au terme des divisions suivantes (*fig.* 17).

Parfois, les initiales de l'écorce de la racine, déjà différenciées en 12, 13, 14, peuvent se cloisonner transversalement (*fig.* 16) pour donner, vers le bas, des cellules-filles qui constituent les initiales définitives et, vers le haut, de nouveaux éléments qui, par divisions

(3) R. Souèges, *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 1125; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 69, 1922, pp. 163-178.

longitudinales isolent, intérieurement, les initiales du plérome, extérieurement des unités cellulaires qui s'ajoutent à celles dont se compose déjà le périblème.

Les deux blastomères constituant l'étage *m* dans le proembryon octocellulaire (*fig.* 8, 10) produisent, par segmentations verticales, 4 cellules circumaxiales (*fig.* 12 à 17) qui prennent assez tardivement des cloisons horizontales; ces cellules engendrent la portion médiane ou primordium de la coiffe (*fig.* 18, 19). Les deux blastomères *n* et *n'* (*fig.* 8, 10) entrent dans la construction d'un suspenseur rudimentaire.

Les lois du développement, chez le *Circæa lutetiana*, sont fort nettes et assez constantes; elles n'offrent des variations ou l'apparence du désordre que dans les formes embryonnaires mal orientées ou frappées d'avortement. Il en ressort d'une manière incontestable : 1° que, à la 2e génération cellulaire, il s'édifie une tétrade T régulière conforme à celle qui sert à définir le 1er groupe embryogénique; 2° que les initiales de l'écorce de la racine tirent origine de la cellule apicale du proembryon bicellulaire et que la cellule basale produit seulement le primordium de la coiffe et le suspenseur, faits sur lesquels se base la définition du mégarchétype V. En marge de ces données essentielles, qui fixent la place du *Circæa lutetiana* dans la classification périodique, on peut noter que, par suite de la différence de vitesse des segmentations dans la cellule apicale et dans la cellule basale (*fig.* 2 à 5), les formes, à la 4e génération, ne possèdent que 12 éléments au lieu de 16. Cela permettrait de supposer que le type embryonomique du *Circæa* ne serait qu'un dérivé d'un archétype mieux caractérisé, dans lequel les bipartitions procéderaient régulièrement, au moins jusqu'au terme de la 4e génération cellulaire. Entre cet archétype et le *Circæa* existeraient des rapports comparables à ceux qui ont pu être établis entre les *Hyoscyamus* [4] et les *Nicotiana*, plantes du même mégarchétype que le *Circæa*, mais se rattachant au troisième groupe embryogénique.

Il faut ajouter que, par les destinées de la cellule basale, par l'origine et le mode de différenciation des initiales de l'écorce de la racine, le *Circæa lutetiana* se sépare nettement des autres Œnothéracées [5] déjà examinées.

M. **Gustave Roussy** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage qu'il vient de publier en collaboration avec M. Michel Mosinger, intitulé *Traité de neuro-endocrinologie. Le système neuro-endocrinien. Le complexe hypothalamo-hypophysaire. La neuro-ergonologie et son évolution récente.*

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **René de Litardière** et **Ernest Pinoy** sont élus Correspondants pour la Section de Botanique en remplacement de MM. *René Maire* et *Henri Devaux*, élus Membres non résidants.

---

(4) R. Souèges, *Comptes rendus*, **170**, 1920, p. 1280; *Bull. Soc. bot. Fr.*, **69**, 1922, p. 238.

(5) R. Souèges, *Comptes rendus*, **170**, 1920, p. 946; **200**, 1935, p. 1626; voir aussi A. Johansen, *Diss. Stanford Univ.*, 1927 et *Bot. Gazet.*, **90**, 1930, p. 75.

COMMISSIONS.

Par la majorité des suffrages, MM. **Albert Caquot**, **Jean Cabannes** pour la Division des Sciences Mathématiques, **Pierre Jolibois**, **Léon Bertrand** pour la Division des Sciences Physiques, **Albert Portevin**, **René Barthélemy** pour la Section des Applications de la Science à l'Industrie, sont élus Membres de la Commission, qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de candidats à la place vacante, dans la Section des Applications de la Science à l'Industrie, par le décès de M. *Léon Guillet*.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Joseph de Toni. *Diagnoses algarum novarum post sylloges editionem descriptarum. I. Myxophyceæ.* Centuria I, II, III, IV, V, VI (en langue latine); Bibliographia et index (1-5).

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur les p-groupes de Sylow du groupe symétrique du degré p^m.* (*Suite centrale ascendante et descendante.*) Note de M. **Léo Kaloujnine**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Soit $\mathfrak{P}_m$ le p-groupe de Sylow du groupe symétrique du degré p^m représenté en forme de tableaux comme cela a été fait dans mes Notes précédentes ([1]). La série centrale ascendante est définie par récurrence $z_0 = \mathrm{E}$ et z_ν est tel que $z_\nu/z_{\nu-1}$ soit le centre de $\mathfrak{P}_m/z_{\nu-1}$, et la série centrale descendante $\tilde{z}_0 = \mathfrak{P}_m$; $\tilde{z}_\nu$ est le groupe engendré par tous les commutateurs des éléments de $\mathfrak{P}_m$ avec les éléments de $\tilde{z}_{\nu-1}$. Il est connu ([2]) que : α. dans chaque p-groupe $\mathfrak{P}$ la série centrale ascendante finit par le groupe $\mathfrak{P}$ lui-même et la série centrale descendante par l'unité du groupe; β. la longueur des deux séries est la même [c'est-à-dire $c = \tilde{c}$, c (ou $\tilde{c}$) étant le premier indice tel que z_c (ou $\tilde{z}_{\tilde{c}}$) soit égale à $\mathfrak{P}$ (ou E)]. c est la classe du groupe; γ. $z_\nu \geqq \tilde{z}_{c-\nu}$.

Dans les groupes $\mathfrak{P}_m$ nous pouvons décrire complètement les membres de ces séries et nous trouvons (entre autres) les faits suivants : 1° la série ascendante coïncide avec la série descendante. $z_\nu = \tilde{z}_{c-\nu}$; 2° $c = p^{m-1}$; 3° le groupe $z_\nu/z_{\nu-1}$ est un p-groupe élémentaire [c'est-à-dire abélien et du type $(1, 1, \ldots, 1)$] du degré p^q, q étant le plus petit nombre tel que $p^{m-1} - p^{m-q} < \nu$.

Les affirmations 1°, 2°, 3° sont banales pour $m = 1$. Les raisonnements se font par

---

(1) *Comptes rendus*, **221**, 1945, p. 222; **222**, 1946, p. 1424.

(2) P. Hall, *Proceedings of the London Math. Soc.*, 2e série, **36**, 1932, pp. 29-95.

induction sur m. Soient $A \in \mathfrak{T}_{m-1}$, donc $A = [a(x_1, x_2, \ldots, x_{i-1})]$ $1 \leq i \leq m-1$, X le vecteur $x_1, x_2, \ldots, x_{m-1}$. Désignons par ${}^{A}X$ la transformation ${}^{A}x_i = x_i - a(x_1, x_2, \ldots, x_{i-1})$, où $1 \leq i \leq m-1$. Alors si $a(X)$ parcourt tous les polynomes à coefficients de $\mathcal{G}_p$ en $x_1, x_2, \ldots, x_{m-1}$ pris mod $(x_1^p - x_1, x_2^p - x_2, \ldots, x_{m-1}^p - x_m)$, nous aurons (et ce n'est qu'une forme plus courte à écrire, l'algorithme du calcul des tableaux)

$$[A, a(X)].[B, b(X)] = [AB, a(X) + b({}^{A}X)],$$
$$[A, a(X)]^{-1} = [A^{-1}, -a({}^{A^{-1}}X)],$$

$\mathfrak{T}_m$ est engendré par les éléments de la forme $N = [A, O]$ et $M = [O, a(X)]$.

Soit H un sous-groupe invariant du groupe $\mathfrak{T}_m$. Pour que $\overline{H}$ soit le sous-groupe invariant tel que $\overline{H}/H$ soit le centre de $\mathfrak{T}_m/H$, il faut et il suffit que $\overline{H}$ soit le plus grand sous-groupe tel que pour chaque $\overline{h} \in \overline{H}$ tous les commutateurs $N^{-1}\overline{h}^{-1}N\overline{h}$ et $M^{-1}\overline{h}^{-1}M\overline{h}$ soient situés dans H. Cela étant, déterminons de proche en proche, en commençant par l'unité, les membres de la série centrale ascendante. Nous emploierons à cet effet les notations suivantes : Ordonnons les p^{m-1} produits de puissances $P = \Pi x_i^{a_i}$ $i = 1, 2, \ldots, m-1$ lexicographiquement, $P > P'$ si la première des différences $a_{n-1} - a'_{n-1}, a_{n-2} - a'_{n-2}, \ldots, a_1 - a'_1$ différent de zéro est positive. Soient $P_1 = 1$, $P_2 = x_1$, $P_3 = x_1^2 \ldots P_\nu \ldots$ $(1 \leq \nu \leq p^{n-1})$ les produits des puissances pris dans cet ordre. ν s'appellera la *hauteur* du monome P_ν (elle le caractérise complètement) et l'on appellera *hauteur* $h[f(X)]$ d'un polynome $f(X) = \Sigma a_i P_i$, le plus grand indice i tel que $a_i \neq 0$ et le coefficient a_h sera désigné comme coefficient principal. On démontre facilement les lemmes suivants :

I. Le coefficient principal a_h est invariant envers la transformation $f(X) \to f({}^{A}X)$, A parcourant $\mathfrak{T}_{m-1}$, c'est-à-dire la hauteur de $f(X) - f({}^{A}X)$ est plus petite que celle de $f(X)$.

II. Pour chaque $f(X)$ de hauteur h, il y a un $A \in \mathfrak{T}_{m-1}$ tel que $f(X) - f({}^{A}X)$ soit de hauteur $h-1$.

III. Pour un élément $A \in \mathfrak{T}_m$ dont la première coordonnée non nulle est la $(s+1)^{\text{ième}}$ (c'est-à-dire $A = [0, 0, \ldots, 0, a(x_1, x_2, \ldots, x_s) \ldots a(x_1, x_2, \ldots, x_{m-1})]$, le coefficient principal de $a(x_1, x_2, \ldots, x_{m-1})$ est invariant envers les automorphismes intérieurs de $\mathfrak{T}_m$, si et seulement si la hauteur de cette dernière coordonnée dépasse celle de l'expression $x_1^{p-1} x_2^{p-1} \ldots x_s^{p-1} x_{s+1}^{p-2} x_{s+2}^{p-1} \ldots x_{m-1}^{p-1}$.

De I et II on conclut que la hauteur de la dernière coordonnée augmente toujours d'une unité quand on passe de z_ν à $z_{\nu+1}$. Le lemme III permet de démontrer que, ou bien tous les éléments de z_ν ont leurs s premières coordonnées toutes nulles, ou bien il existe un élément de z_ν dont la dernière coordonnée dépasse en hauteur l'expression $x_1^{p-1} x_2^{p-1} \ldots x_{s-1}^{p-1} x_s^{p-2} x_{s+1}^{p-1} \ldots x_{m-1}^{p-1}$ (dont la hauteur est $p^{m-1} - p^{n-s-1}$).

Le centre z_ν peut être décrit de la manière suivante : Soit

$$p^{m-1} - p^{m-q} + 1 \leq \nu \leq p^{m-1} - p^{m-q-1},$$

alors z_ν est l'ensemble des éléments dont les $m-q$ premières coordonnées sont toutes nulles et dont les autres coordonnées $a(x_1, x_2, \ldots, x_{m-1-j})$ $[j=0, 1, \ldots, (q-1)]$ parcourent indépendamment les ensembles de tous les polynomes en $x_1, x_2, \ldots, x_{m-1-j}$ dont la hauteur ne dépasse pas celle d'un monome $M_{\nu,j}$, ne dépendant que de ν et j et qui est le suivant : α. la hauteur de $M_{\nu,0}$ est ν, et de l'inégalité à laquelle satisfait ν résulte que $M_{\nu,0}$ a la forme $Ux_{m-q+1}^{p-1}, x_{m-q+2}^{p-1}, \ldots, x_{m-1}^{p-1}$, où U est un produit de puissance des $x_1, x_2, \ldots, x_{m-q}$; β. $M_{\nu,j} = Ux_{m-q+1}^{p-1}, \ldots, x_{m-1-j}^{p-1}$.

Les affirmations 2° et 3° deviennent évidentes. L'affirmation 1° est une conséquence du lemme II et de γ., car on conclut par induction sur m que $z_{\nu-1}$ est engendré par les commutateurs des éléments de z_ν avec les éléments de $\mathfrak{P}_m$.

TOPOLOGIE. — *Sur le problème des quatre couleurs : Théorie de la combinaison.* Note (¹) de M. L. **Vigneron**, présentée par M. Élie Cartan.

Soit une carte tracée sur la sphère ou le plan et dont les frontières forment un réseau cubique. On sait que le problème de la coloration des régions de la carte avec quatre couleurs seulement revient identiquement à mettre en évidence que *le réseau des frontières est de classe* 3.

Considérons deux réseaux de classe 3, R_1 et R_2, dont les chemins sont colorés avec trois couleurs seulement α, β, γ, et tels que, si on les considère en faisant abstraction de la coloration, ils dérivent d'un même réseau cubique R dans lequel on a effacé un certain nombre de chemins. Autrement dit :

a. Si un nœud de R_1 est superposé à un nœud de R_2, les chemins de R_1 et de R_2 sont superposables sur une certaine longueur au voisinage de ce nœud.

b. Si un nœud de R_1 est situé sur un chemin de R_2, deux des chemins de R_1 sont superposables sur une certaine longueur au chemin de R_2 au voisinage du nœud. Même condition en inversant R_1 et R_2.

c. Aucun chemin de R_1 ne traverse brusquement un chemin de R_2. S'ils se croisent, ils sont superposés sur une certaine longueur dans la zone du croisement.

A. Définition de la combinaison. — R_1 et R_2 étant deux réseaux obéissant aux conditions ci-dessus, on appellera *combinat* le réseau R_3 obtenu en appliquant la règle suivante :

R_1.	R_2.	R_3.
Pas de chemin	Chemin couleur α	Chemin couleur α
Chemin couleur α	Pas de chemin	» » α
» » α	Chemin couleur α	Pas de chemin
» » α	» » β	Chemin couleur γ
» » α	» » γ	» » β

Le tableau se complète en permutant α, β, γ.

(¹) Séance du 14 octobre 1946.

On vérifie que l'opération de combinaison conduit à un réseau R_3 cubique et de classe 3.

L'opération est commutative : on vérifie en se rapportant au tableau que si $R_1 \star R_2 = R_3$, on a aussi $R_2 \star R_1 = R_3$.

Remarque 1. — On voit sur le tableau qu'on a aussi $R_2 = R_1 \star R_3$ et $R_1 = R_2 \star R_3$. Les 3 réseaux jouent des rôles parfaitement symétriques : *chacun est le combinat des 2 autres.*

Remarque 2. — S'il est possible de colorer un même réseau de 2 façons distinctes R_1 et R'_1 avec 3 couleurs α, β, γ, il est évident que les combinats de R_1 et R'_1 avec un même réseau R_2 sont différents.

Remarque 3. — Voyons ce qui se passe quand R_1 et R_2 ont en commun un nœud O. Appelons O_1 l'indice de Heawood de ce nœud dans $R_1 (O_1 = \pm 1)$; O_2 son indice dans R_2. 1° *Si* O_1 *et* O_2 *sont de même signe :* ou bien O et aucun des chemins y aboutissant ne figurera dans le combinat, ou bien O figurera dans le combinat et aura la valeur $O_3 = O_1 = O_2$. 2° *Si* O_1 *et* O_2 *sont de signes contraires* : dans le combinat, un des chemins aboutissant en O sera effacé; O ne sera plus qu'un point quelconque d'un chemin de R_3 et aura perdu la qualité de nœud.

Remarque 4. — Si un nœud O_1 de R_1 est un point quelconque d'un chemin de R_2; dans le combinat, ce point sera suivant le cas, soit un nœud dont l'indice sera $O_3 = - O_1$, soit un point quelconque d'un chemin.

B. Combinaisons successives; associativité; commutativité. — On peut définir le combinat de 3 réseaux : $S = (A \star B) \star C$; *on peut généraliser à un nombre quelconque de réseaux.* On constate que la combinaison est une opération *associative et commutative*, comme la multiplication et l'addition en arithmétique.

Cherchons la couleur dans le combinat d'un chemin MN qui, dans les réseaux à combiner, est p fois de couleur α, q fois β, r fois γ et s fois absent. Si p est pair, les α se détruisent, si p est impair, il reste α. On opère de même pour β et γ. Finalement, il reste (à des permutations de lettres près) un des cas suivants : 1° pas de couleur; 2° α tout seul; 3° $\alpha \star \beta$ soit γ au combinat; 4° $\alpha \star \beta \star \gamma$: MN ne figure pas au combinat.

C. Relation de Chasles entre combinats. — On a l'identité suivante, analogue formellement à la relation de Chasles en algèbre,

$$(\overline{AP} = \overline{AB} + \overline{BC} + \ldots + \overline{NO} + \overline{OP})$$

$$\boxed{A \star P \equiv (A \star B) \star (B \star C) \star \ldots \star (N \star O) \star (O \star P)}$$

Vu l'associativité et la commutativité, le 2ᵉ membre peut s'écrire en effet

$$(A \star P) \star (B \star B) \star (C \star C) \star \ldots \star (N \star N) \star (O \star O) \equiv A \star P,$$

car $(B \star B)$, $(C \star C)$ ... sont identiquement nuls.

D. Application de la méthode de combinaison. — Un réseau tricolore R_1 étant

connu, on pourra le combiner avec une foule de réseaux R_2 et obtenir une grande variété de combinats R_3. Citons trois exemples très simples :

1° Considérons un anneau de Tait dans R_1 : circuit dont les chemins ont alternativement les couleurs α et β. L'inversion de ces couleurs le long de l'anneau, sans modifier les couleurs des autres chemins du réseau, sera réalisée en combinant avec R_1 un réseau dégénéré formé d'une courbe fermée de couleur γ, courbe suivant le parcours de l'anneau de Tait considéré.

2° Considérons un anneau de Tait $\alpha\beta$ et un chemin γ dont les extrémités M et N sont toutes deux sur l'anneau de Tait. On peut effacer le chemin MN et lui seulement dans le réseau. Il suffit de combiner à R_1 un réseau dégénéré formé d'une courbe fermée de couleur γ formée du chemin MN et d'un des arcs de l'anneau limité en M et N. Cette opération *diminue de* 1 *le nombre des régions de la carte*.

3° Inversement du 2°, on peut introduire de nouveaux chemins γ s'appuyant sur un même anneau de Tait $\alpha\beta$. On augmente ainsi le nombre des régions de la carte. Malheureusement l'établissement d'un nouveau chemin MN dont les extrémités seraient sur deux anneaux de Tait distincts ne pourrait se faire aussi simplement.

GÉOMÉTRIE. — *Courbes isothermes sur une surface. Surfaces isothermiques.* Note [1] de M. **Victor Lalan**, présentée par M. Élie Cartan.

1. Nous établissons d'abord quelques propriétés concernant les couples de formes différentielles linéaires en général.

Soient ω^1 et ω^2 deux formes à deux variables, r et s leurs invariants simultanés définis par

$$d\omega^1 = r[\omega^1\omega^2], \qquad d\omega^2 = s[\omega^2\omega^1] = -s[\omega^1\omega^2],$$

et soit, en outre, la forme composée

$$\omega = a\omega^1 + b\omega^2, \tag{1}$$

où a et b sont des fonctions des deux variables qui figurent dans ω^1 et ω^2.

La différentielle extérieure de ω peut s'écrire

$$d\omega = [\omega\Omega] \tag{2}$$

avec

$$\Omega = \left(s - \frac{b_1}{b}\right)\omega^1 + \left(r - \frac{a_2}{a}\right)\omega^2, \tag{3}$$

où les indices inférieurs indiquent des dérivées covariantes. La relation (2) ne caractérise pas Ω; ce qui suit montrera le lien exact qui unit ω et Ω.

---

(1) Séance du 4 novembre 1946.

Appelons f une intégrale première quelconque de ω et μ le facteur intégrant correspondant, de sorte que $df = \mu\omega$. On tire de là :

$$f_1 = a\mu, \qquad f_2 = b\mu; \tag{4}$$

$$f_{12} - rf_1 = a\mu_2 + a_2\mu - ar\mu, \tag{5}$$

$$f_{21} - sf_2 = b\mu_1 + b_1\mu - bs\mu. \tag{6}$$

Les premiers membres de (5) et (6) sont égaux entre eux et, en introduisant le second paramètre de Beltrami relatif à la forme quadratique $4\omega^1\omega^2$, peuvent s'écrire l'un et l'autre $\Delta_2 f$. Une combinaison des équations (5) et (6) donne

$$\Delta_2 f\left(\frac{\omega^1}{b} + \frac{\omega^2}{a}\right) = d\mu - \mu\Omega, \tag{7}$$

ce qui, en tenant compte de (4) pour éliminer a et b, remplaçant $f_1 f_2$ par le premier paramètre différentiel $\Delta_1 f$, et résolvant par rapport à Ω, donne

$$\Omega = \frac{d\mu}{\mu} - \frac{\Delta_2 f}{\Delta_1 f}\, df. \tag{8}$$

Cette formule reste vraie si l'on se réfère, non plus à la forme $4\omega^1\omega^2$, mais à $2F\omega^1\omega^2$, où F est quelconque. On peut aussi introduire u et v, intégrales premières quelconques de ω^1 et ω^2, et (8) devient

$$\Omega = \frac{d\mu}{\mu} - \frac{f_{uv}}{f_u f_v}\, df. \tag{8'}$$

2. Si l'on fait l'hypothèse que Ω est une différentielle exacte, $d\lambda$, on obtient les conséquences suivantes :

a. l'intégrale générale de $\omega = 0$ peut s'écrire $U + V = \text{const.}$;

b. e^λ est un facteur intégrant pour ω : $e^\lambda\omega = d\rho$;

c. $\omega = 0$ s'intègre par quadratures;

d. ρ est de la forme $U + V$.

La proposition *a* se déduit de (8'); dans l'hypothèse, le rapport $f_{uv}/f_u f_v$ ne dépend que de f, donc il existe une fonction $F(f)$ qui est de la forme $U + V$. On vérifie immédiatement $d(e^\lambda\omega) = 0$, ce qui est *b*; une première quadrature donne λ, une seconde ρ, ce qui est *c*. Enfin *d* se démontre en partant de $\rho_1 = a e^\lambda$, $\rho_2 = b e^\lambda$, d'où $\rho_{12} - r\rho_1 = 0$, ou $\rho_{uv} = 0$.

3. Ce qui précède prend une signification géométrique intéressante si ω^1 et ω^2 sont des diviseurs du ds^2 d'une surface. Les intégrales premières u, v sont alors des coordonnées symétriques de Darboux, et les courbes $U + V = \text{const.}$ sont les courbes isothermes. Le n° 2 donne donc : *pour que les courbes* $a\omega^1 + b\omega^2 = 0$ *soient isothermes, il faut et il suffit que* Ω *soit différentielle exacte* et, comme corollaire, un théorème de Lie : l'équation d'une famille de courbes isothermes s'intègre par quadratures.

4. Prenons plus précisément pour ω^1 et ω^2 les pseudo-arcs des lignes minima

de la surface, et désignons par θ l'angle de la courbe avec la première direction principale. L'équation $a\omega^1+b\omega^2=0$ équivaut à

$$(9)\qquad e^{-2i\theta}=-\frac{b}{a}.$$

Par ailleurs, Ω s'écrit $s\omega^1+r\omega^2-(\log b)_u\,du-(\log a)_v\,dv$, d'où

$$(10)\qquad d\Omega=d(s\omega^1+r\omega^2)+\left(\log\frac{b}{a}\right)_{uv}[du\,dv]=d(s\omega^1+r\omega^2)-2i\theta_{uv}[du\,dv],$$

et cette formule donne comme conséquences :

a. Pour qu'une surface soit isothermique, il faut et il suffit que $s\omega^1+r\omega^2$ soit une différentielle exacte : ce qui est équivalent à la condition classique. Elle exprime que les formes minima ω^1 et ω^2 admettent un facteur intégrant commun, qui est $e^{\int s\omega^1+r\omega^2}$.

b. Sur une surface isothermique, les courbes isothermes sont celles qui coupent les lignes de courbure sous un angle θ isométrique, c'est-à-dire vérifiant $\theta_{uv}=0$: ceci généralise une proposition connue pour le plan.

c. Sur une telle surface, si deux familles de courbes (c) et $(\bar{c})$ se coupent sous un angle φ isométrique, et si l'une des familles est isotherme, l'autre l'est aussi, d'après $\bar{\theta}-\theta=\varphi$.

MÉTRIQUE. — *Prolongement d'une mesure vectorielle jordanienne en une mesure lebesguienne*. Note de M. **Christian Pauc**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

1. Préliminaires. — Nous reprenons les notations du dernier alinéa de la Note précédente [1].

Théorème. — $K_1, K_2, \ldots, K_p, \ldots$ *représentant une suite d'éléments de* K *convergeant au sens borélien vers un élément* K [2], *la suite* $\mathbf{m}(K_1)$, $\mathbf{m}(K_2)$, ..., $\mathbf{m}(K_p)$, ... *converge faiblement vers* $\mathbf{m}(K)$. *Elle converge fortement si la suite des* K_p *est monotone ou bien, cette suite convergente de* K_p *étant par ailleurs quelconque, si* $\mathbf{m}$ *est de variation totale bornée.*

Définition. — Nous appelons *élément stationnaire pour la mesure* $\mathbf{m}$ un élément de K sur lequel la variation de $\mathbf{m}$ est nulle. La mesure $\mathbf{m}$ est dite *complète* si les éléments stationnaires constituent un idéal dans K.

2. Soit $\mathbf{g}$ une fonction définie sur un corps restreint [semi-corps de Nikodym [3]] W de K, additive au sens restreint et prenant ses valeurs dans l'espace vectoriel normé $\mathbf{V}$ (mesure vectorielle jordanienne).

---

(1) *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 606.

(2) C'est-à-dire que $\bigcap_p \bigcup_{q\geq p} K_q=\bigcup_p \bigcap_{q\geq p} K_q=K$.

(3) *Mém. Ac. Roy. Belg.*, **17**, 1938, p. 9.

Une condition *nécessaire* pour que g admette un prolongement additif défini sur un corps de K (mesure vectorielle) est que :

1° g soit *conditionnellement additive* sur W, c'est-à-dire que, w_1, w_2, ..., w_i, ... étant une suite d'éléments de W disjoints deux à deux et dont la réunion est un ensemble w de W,

$$g(w) = g(w_1) + g(w_2) + \ldots + g(w_i) + \ldots;$$

2° g soit *bornée* sur W, c'est-à-dire qu'il existe un nombre fini α tel que

$$\|g(w)\| \leq \alpha \quad \text{pour tout } w \text{ dans W}.$$

Théorème de prolongement. — *Les conditions 1° et 2° sont suffisantes pour que le prolongement soit possible lorsque* **V** *est faiblement complet* ([4]).

Ce théorème généralise les théorèmes de prolongement de M. Nikodym ([5]) qui se rapportent au cas où g est de *variation totale bornée*.

3. *Procédés de prolongement.* — Nous en utilisons deux :

3.1. *Algorithme borélien.* — Soit ϖ une fonctionnelle linéaire quelconque définie sur **V** supposé faiblement complet. En posant $\varpi g(w) = \gamma(w)$ pour tout w de W, nous obtenons une mesure jordanienne numérique γ définie sur W, bornée et conditionnellement additive, donc prolongeable en une vraie mesure. Si $w_1, w_2, \ldots, w_p, \ldots$ est une suite quelconque d'éléments de W convergeant vers un élément L de K (ensemble W_λ), la suite $\gamma(w_1), \gamma(w_2), \ldots, \gamma(w_p), \ldots$ est convergente. Par conséquent, la suite $g(w_1), \ldots, g(w_p), \ldots$ est faiblement convergente. Il existe un élément **l** vers lequel elle converge. Nous posons $g_1(L) = \mathbf{l}$. Nous prolongeons ainsi $g = g_0$ en g_1 défini sur la famille W_λ des éléments w_λ qui est encore un corps restreint. Nous prouvons que g_1 satisfait aux conditions 1° et 2°. Nous pouvons, par conséquent, itérer ce processus et définir g_2 sur $W_{\lambda\lambda}$, g_3 sur $W_{\lambda\lambda\lambda}$, ..., et ainsi de suite transfiniment. A partir d'un nombre ordinal $< \varpi_1$, le processus devient stationnaire. Nous obtenons une mesure g_B définie sur le plus petit corps B incluant W (corps borélien sur W). Le principe de ce procédé de prolongement est le suivant : Parallèlement aux passages à la limite dans K à partir des suites convergentes de W par lesquels est engendré le corps B, nous effectuons le passage à la limite (convergence faible) pour la fonction vectorielle dans **V**.

3.2. *Algorithme lebesguien.* — Soit S un élément quelconque de W_σ, donc représentable sous la forme $\bigcup w_i$, les w_i étant disjoints deux à deux. La série $g(w_1) + \ldots + g(w_i) + \ldots$ est telle que ses sommes finies partielles soient uniformément bornées; **V** étant faiblement complet, cette série est addible

---

([4]) Notion introduite par W. Orliez, *Studia Mathematica*, **1**, 1929, p. 244.

([5]) Article cité en ([2]), pp. 30-31 et *Ann. Soc. Pol. Math.*, **18**, 1939, p. 21.

(selon de Possel). Nous attribuons à S le vecteur somme qui est indépendant de la disjonction dénombrable $S = \bigcup_i \varpi_i$ envisagée. Nous prolongeons ainsi g en g* sur les éléments ϖ_σ et par passage au complémentaire sur les ϖ_δ. Nous posons $\nu(S)=$ borne supérieure des nombres $\|g(\varpi)\|$ pour les ϖ de W vérifiant $W \subset S$. Nous disons qu'un élément k de K est mesurable L s'il existe une suite non croissante $S_1, S_2, \ldots, S_p, \ldots$ extraite de W_σ et une suite non décroissante $D_1, D_2, \ldots, D_p, \ldots$ extraite de W_δ qui convergent vers k et telles que $\lim \nu(S_i - D_i) = 0$. La famille de ces éléments k forme un corps L. En posant $g_L(k) = \lim g(S_i) = \lim g(D_i)$ nous obtenons un prolongement additif de g. Cette mesure g_L est la mesure complète d'extension minimale prolongeant g.

Le processus classique de complétion d'une mesure numérique positive ([6]) permet de passer de g_B à g_L, si l'on fait jouer aux ensembles stationnaires le rôle d'ensembles de mesure nulle.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les fonctions d'une variable réelle qui admettent des dérivées de tous les ordres.* Note ([1]) de M. **Jacques Soula**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Soit une fonction $f(x)$ qui admet des dérivées de tous les ordres sur le segment $a \leq x \leq b$; soit $M_n(\alpha, \beta)$ le maximum du module de $|f^{(n)}(x)|$ sur le segment (α, β), $(a \leq \alpha < \beta \leq b)$; on sait qu'il existe des relations entre la croissance de $M_n(\alpha, \beta)$ avec n et la distribution des zéros des dérivées sur le segment. Tout d'abord, si $f(x)$ appartient à une classe quasi-analytique et n'est pas un polynome, il n'est pas possible qu'un point c de l'intervalle soit un zéro pour chacune des dérivées à partir de l'une d'elles. M. Gontcharoff a démontré ([2]) qu'il n'est pas possible qu'il existe une suite de points de l'intervalle (a, b) telle que

$$\lim x_n = c, \qquad a < c < b, \qquad f^{(n)}(x_n) = 0, \qquad n \geq 1, \qquad \Sigma |x_n - x_{n-1}| \text{ converge}$$

si $f(x)$ est analytique au point c et n'est pas constante. Ce résultat subsiste même si $f(x)$ n'est pas analytique pourvu que la limite inférieure de $\sqrt[n]{M_n(a, b)/n!}$ soit finie; il subsiste encore quand $f(x)$ appartient à une classe quasi-analytique et quand il existe certaines relations entre la croissance de $\sqrt[n]{M_n(a, b)}$ et la rapidité de la convergence des x_n vers leur limite ([3]) ([4]).

On peut résumer ces théorèmes d'une manière imprécise en disant que, si

---

([6]) Cf. Haupt Aumann, *Differential und Integralrechnung*, Berlin, 1938, 3, pp. 20-23.

([1]) Séance du 28 octobre 1946.

([2]) *Thèse*, Paris, 1930, p. 13.

([3]) Gontcharoff, *ibid.*, p. 47.

([4]) Soula, *Bull. de la Soc. math. de France*, 54, 1936, p. 57 et 55, 1937, p. 64.

la densité des zéros x_n des $f^{(n)}(x)$ est grande au voisinage d'un point, la croissance des dérivées est rapide au voisinage de ce point. Je voudrais donner d'autres énoncés qui sont, en quelque sorte, inverses des précédents et qui montrent que, si les zéros des $f^{(n)}(x)$ sont suffisamment éloignés d'un point de l'intervalle, la croissance des dérivées est limitée au voisinage de ce point.

A. Soit un point c de l'intervalle (a, b) tel qu'il n'existe aucune suite de zéros des dérivées $x_p, x_{p+1}, \ldots, f^{(n)}(x_n) = 0\ (n \geqq p)$ ayant pour limite c. Il existe alors un intervalle (α, β) $(a < \alpha < c < \beta < b)$ contenant c à son intérieur et tel que la limite inférieure de $\sqrt[n]{M_n(\alpha, \beta)/n!}$ soit finie.

B. Soit S_n le nombre des zéros de $f^{(n)}(x)$ situés à l'intérieur d'un intervalle partiel (c, d); si la limite inférieure de S_n est finie, il existe, à l'intérieur de l'intervalle (c, d), un intervalle (α, β) pour lequel la limite inférieure de $\sqrt[n]{M_n(\alpha, \beta)/n!}$ est finie.

C. Soit un point c intérieur à l'intervalle (a, b); soit y_n le zéro de $f^{(n)}(x)$ le plus rapproché de c (si $f^{(n)}(x)$ n'a pas de zéro, y_n sera celui des deux points a et b qui est le plus rapproché de c). Le produit

$$|y_{n+1} - c| \sqrt[n]{\frac{|f^{(n)}(c)|}{n!}}$$

est borné.

Ces théorèmes s'obtiennent facilement comme conséquences d'un principe dû à M. Serge Bernstein ([5]) et qui est relatif à la croissance du minimum de $|f^{(n)}(x)|$ dans un intervalle.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Étude du choix entre deux lois de probabilité.* Note de Mlle **Édith Mourier**, transmise par M. Émile Borel.

Soit X une variable aléatoire suivant l'une ou l'autre, on ne sait laquelle, des lois F et G dont les densités sont respectivement $f(x)$ et $g(x)$ fonctions connues, bien déterminées, que nous supposerons continues.

On procède à n épreuves indépendantes, soient $X_i (i = 1, 2, \ldots, n)$ les variables aléatoires correspondant à ces n épreuves, x_i les valeurs prises par X_i. Le problème consiste à discerner à l'aide des x_i si la loi de X est F ou G. La quantité

$$v = \frac{1}{n} \sum_i \log \frac{f(x_i)}{g(x_i)}$$

est un *résumé exhaustif* ([1]) relativement à cette question.

([5]) *Math. Annalen*, **75**, 1914, p. 453.

([1]) Définition d'un résumé exhaustif : G. Darmois, *XXIIIe session de l'Institut international de statistique*, Athènes, 1936.

Posons

$$\log \frac{f(X_i)}{g(X_i)} = Z_i, \qquad V = \frac{1}{n} \sum_i \log \frac{f(X_i)}{g(X_i)} = \frac{1}{n} \sum_i Z_i,$$

V, somme de variables aléatoires indépendantes de même loi, est gaussienne à la limite. On a convergence presque sûre de V vers $\overline{Z}$ ($\overline{Z}$ désignant la valeur moyenne de Z). Un test de discernement ne peut être que du type suivant : à chaque valeur possible v de V on fait correspondre une réponse $R(v)$ qui est F pour certaines valeurs v, G pour les autres. Il y a *échec* lorsque la réponse ne correspond pas à la réalité. Choisir le *meilleur test*, c'est choisir la fonction $R(v)$ qui donne la plus faible probabilité d'échec.

Posons

$$m_1 = \int \left[\log \frac{f(x)}{g(x)}\right] f(x)\,dx, \qquad \sigma_1^2 = \int \left[\log \frac{f(x)}{g(x)}\right]^2 f(x)\,dx;$$

$$m_2 = \int \left[\log \frac{f(x)}{g(x)}\right] g(x)\,dx, \qquad \sigma_2^2 = \int \left[\log \frac{f(x)}{g(x)}\right]^2 g(x)\,dx.$$

On vérifie que l'on a toujours $m_1 \geqq 0$, $m_2 \leqq 0$, $m_1 = m_2$ si et seulement si $f(x) \equiv g(x)$.

Soit λ et soit μ la probabilité *a priori* que F soit vraie et que G soit vraie $\lambda + \mu = 1$, soient e_1 l'ensemble des valeurs de v pour lesquelles $R(v) = F$, e_2 son complémentaire où $R(v) = G$.

On démontre que la probabilité asymptotique d'échec à priori P_n est minimum si e_1 est l'intervalle $(a, +\infty)$, e_2 l'intervalle $(-\infty, a)$ avec $(m_1 - a)/\sigma_1 = (a - m_2)/\sigma_2$. Soit ρ la valeur de ces rapports,

$$\rho = \frac{(m_1 - m_2)}{(\sigma_1 + \sigma_2)}.$$

On a alors

$$P_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\rho\sqrt{n}}^{+\infty} e^{-\frac{y^2}{2}}\,dy = \Phi(\rho\sqrt{n}),$$

asymptotiquement

$$\Phi(\rho\sqrt{n}) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{-\frac{n\rho^2}{2}}}{\rho\sqrt{n}}.$$

Remarquons que ces résultats sont *indépendants* des probabilités à priori λ et μ; l'ordre de grandeur asymptotique de P_n est caractérisé par la constante ρ. Plus ρ est petit, plus P_n est grand pour une même valeur de n. La distinction entre F et G est d'autant plus difficile que ρ est plus petit.

L'étude de la probabilité d'échec à posteriori $P_n^{\star}(v)$ conduit à choisir le même test si l'on opère symétriquement par rapport à F et G, c'est-à-dire $\lambda = \mu = 1/2$.

Application. — Définition de la distance statistique de deux lois de probabilité. — Que signifient des expressions telles que « deux Lois F et G sont peu

différentes » ou « sont très différentes » ? On a défini la distance de deux lois par la distance au sens de l'analyse des fonctions $f(x)$ et $g(x)$ ou par la distance des courbes des probabilités totales (Lévy-Fréchet). Ces définitions n'ont pas de signification absolue pour le statisticien. *Pour lui deux lois diffèrent plus ou moins selon qu'il est plus ou moins facile de les distinguer par des expériences avec le meilleur test.* Pour définir la difficulté de distinguer, il faut s'adresser au calcul à priori et connaître la meilleure méthode de distinguer entre F et G. Nous avons vu que cette difficulté est bien caractérisée par le nombre $\rho=(m_1-m_2)/(\sigma_1+\sigma_2)$. Nous appellerons ρ la *distance statistique* (F, G) des lois F et G. On a $(F, G)=(G, F)$.

(F, G) est invariant par tout changement de variable sur x.

$(F, G)>0$ pour $f(x)\not\equiv g(x)$ — indéterminé si $f\equiv g$, nous poserons alors $(F, G)=0$; on a, d'ailleurs :

Théorème. — $(F, G)\to 0$ *si* $f(x)\to g(x)$ *du moins si*

$$f(x)=g(x)[1+\varepsilon h(x)],$$

ε *indépendant de* x *et tendant vers zéro.* $h(x)$ *fonction fixe*

$$\int g(x)\,h(x)\,dx=0.$$

La question de savoir si (F, G) vérifie l'inégalité triangulaire n'a pas été examinée.

Application à l'estimation d'un paramètre. — $f(x, \theta)$ loi de forme connue dépendant du paramètre θ dont la vraie valeur θ_0 est inconnue. Dans ce cas

$$\rho\sim\frac{1}{2}\sqrt{\int\left[\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial\theta}\right)_{\theta=\theta_0}}{f(x, \theta_0)}\right]^2 f(x, \theta_0)\,dx}\;|\Delta\theta|.$$

On retrouve la *quantité d'information* introduite par Fisher.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Remarques sur la méthode approchée de Tchapliguine.* Note (¹) de M. **Caïus Jacob**, présentée par M. Henri Villat.

1. La méthode approchée de Tchapliguine (²) revient en dernière analyse, comme on sait, à remplacer la courbe adiabatique $pv^\gamma=$ const. par une droite $p=Cv+C'$. Posons $\rho=v^{-1}$, ρ étant la masse spécifique du fluide. Soient V la vitesse en un point, c la célérité locale du son, p la pression. L'écoulement fluide, en présence d'obstacles solides, est supposé subsonique, permanent et irrotationnel. Considérons deux points M_0 et M_1 où les éléments précédents prennent les valeurs $(p_0, \rho_0, V=0, c_0)$ et (p_1, ρ_1, V_1, c_1), ρ et c étant exprimés

---

(¹) Séance du 21 octobre 1946.

(²) *Annales scientif. de l'Univ. de Moscou*, 1904, pp. 1-121 (Chap. V).

en fonction de V par les relations classiques

$$(1)\qquad \rho=\rho_0\left(1-\frac{\gamma-1}{2}\frac{V^2}{c_0^2}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}},\qquad c^2=c_0^2-\frac{\gamma-1}{2}V^2.$$

Si l'on remplace la courbe adiabatique par la droite, on aura, au contraire,

$$(2)\qquad \rho=\frac{\tilde{\rho}_0}{\sqrt{1+AV^2}},\qquad c^2=\frac{1}{A}+V^2,\qquad \text{avec } A=-\frac{\tilde{\rho}_0^2}{C},$$

d'où il résulte (³) qu'on pourra établir une correspondance entre l'écoulement gazeux et un écoulement liquide, de masse spécifique $\tilde{\rho}_0$, avec égalité du potentiel complexe aux points homologues, parallélisme des vitesses et relation entre leurs grandeurs indépendantes des points considérés. On peut choisir cette correspondance de façon que les écoulements associés aient même vitesse en deux points homologues donnés.

On peut prendre la droite considérée tangente à la courbe adiabatique au point de vitesse nulle, soit au point de vitesse V_1, qu'on suppose être la vitesse du courant non perturbé par les obstacles. Dans le premier cas on a l'approximation proprement dite de Tchapliguine que MM. Demtchenko (⁴), Slioskine (⁵), Busemann (⁶) et nous-même (⁷) avons appliquée à divers problèmes. Dans cette approximation on remplace le fluide réel par un fluide fictif pour lequel les états en question sont remplacés par $(p_0,\ \rho_0,\ 0,\ c_0)$ et $(\tilde{p}_1,\ \tilde{\rho}_1,\ V_1,\ \tilde{c}_1)$, avec $C=-\rho_0^2c_0^2$, $A=c_0^{-2}$, $\tilde{\rho}_1=\rho_0(1+AV_1^2)^{-\frac{1}{2}}$, $\tilde{c}_1^2=c_0^2+V_1^2$ et dans (2) on fera $\tilde{\rho}_0=\rho_0$.

Si l'on prend, au contraire, la tangente au point correspondant à la vitesse V_1, comme l'ont fait MM. von Kármán (⁸) et Tsien (⁹), on remplace le fluide réel par un autre pour lequel on aura les états (¹⁰) $(\tilde{p}_0,\ \tilde{\rho}_0,\ 0,\ \tilde{c}_0)$ et $(p_1,\ \rho_1,\ V_1,\ c_1)$, avec $C=-\rho_1^2c_1^2$, $A=\tilde{c}_0^{-2}$, $\tilde{c}_0^2=c_1^2-V_1^2$, $\tilde{\rho}_0=\rho_1[1-(V_1/c_1)^2]^{-\frac{1}{2}}$.

En troisième lieu, il est tout indiqué de prendre la corde joignant les points $(p_0,\ \rho_0^{-1})$ et $(p_1,\ \rho_1^{-1})$. Alors on aura affaire à un fluide fictif avec les états $(p_0,\ \rho_0,\ 0,\ \tilde{c}_0)$ et $(p_1,\ \rho_1,\ \tilde{V}_1,\ \tilde{c}_1)$; cette fois-ci l'on fera dans (2) $\tilde{\rho}_0=\rho_0$ et l'on

---

(³) C. Jacob, *Bull. Math. Société Roumaine des Sciences*, 42 (1), 1940, p. 19.

(⁴) *Publ. math. Univ. de Belgrade*, 2, 1933, p. 85; *Publ. scient. du Ministère de l'Air*, 144, Paris, 1939.

(⁵) *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 3, 1936, p. 419.

(⁶) *Zeits. angew. Math. Mech.*, 12, 1937, p. 73.

(⁷) *a. Comptes rendus*, 205, 1937, p. 1365; *b. Portugaliae Mathematica*, 1, 1939, pp. 209-257; *c. Mathematica*, 17, 1941, pp. 1-18.

(⁸) *Journal of the Aeronautical Sciences*, 8, 1941, p. 337.

(⁹) *Ibid.*, 7, 1939, p. 399.

(¹⁰) Voir également J. Leray, *Mécanique des fluides compressibles*, p. 76 (*Cours lithographié, professé au Centre d'Études supérieures de Mécanique des Fluides*, 1946).

aura

$$(3)\quad C=\frac{p_1-p_0}{\rho_1^{-1}-\rho_0^{-1}},\qquad A=\frac{\rho_0}{\rho_1}\frac{\rho_0-\rho_1}{p_0-p_1},\qquad \tilde{V}_1=\sqrt{\frac{1}{A}\left[\left(1-\frac{\gamma-1}{2}\frac{V_1^2}{c_0^2}\right)^{-\frac{2}{\gamma-1}}-1\right]},$$

$\tilde{c}_0$ et $\tilde{c}_1$ étant donnés par la seconde relation (2) pour $V=0$ et $V=\tilde{V}_1$. Dans ce cas le fluide est animé aux grandes distances d'une vitesse $\tilde{V}_1$ peu différente de V_1 pour les mouvements lents. Enfin, on pourrait substituer à la courbe adiabatique la tangente parallèle à la corde ci-dessus considérée, mais nous n'insisterons pas ici sur les calculs détaillés.

2. Il est en général très difficile d'affirmer lequel des procédés ci-dessus donne une approximation meilleure. Considérons à titre d'exemple le cas d'un jet fluide jaillissant d'un récipient limité par deux demi-droites symétriques par rapport à un axe et faisant avec celui-ci les angles μ et $-\mu$ $(0\leq\mu\leq\pi)$. V_1 étant la vitesse des particules fluides sur les lignes de jet, soit $\Gamma(V_1, \mu)$ le coefficient de contraction que nous avons déterminé ailleurs d'une façon rigoureuse [11]. Avec la méthode de Tchapliguine on obtient comme valeur approchée [12]

$$(4)\qquad \Gamma_{\text{appr}}=\left[1+\left(\frac{1}{\Gamma_0}-1\right)\frac{\tilde{\rho}_1}{\tilde{\rho}_0}\right]^{-1},$$

où $\Gamma_0(\mu)$ est le coefficient de contraction du jet incompressible. On aura ainsi, suivant les cas traités ci-dessus, trois approximations $\Gamma_1(V_1, \mu)$, $\Gamma_2(V_1, \mu)$, $\Gamma_3(V_1, \mu)$. Si l'on se rapporte au travail déjà cité [13], on constate que ce sont là précisément les valeurs approchées que nous y avons données en partant de l'expression rigoureuse $\Gamma(V_1, \mu)$. On a de plus $\Gamma_1\leq\Gamma_3\leq\Gamma\leq\Gamma_2$; nous avons prouvé que c'est l'approximation Γ_3, provenant du remplacement de la courbe adiabatique par sa corde qui convient le mieux. L'approximation Γ_2 résultant de la méthode de Kármán-Tsien est ici assez peu satisfaisante pour les valeurs de V_1/c_0 qui dépassent 2/3.

3. Nous avons indiqué récemment [14] une extension des méthodes de Levi-Cività et M. Henri Villat, au cas des fluides compressibles, dépassant en efficacité le procédé approché de Tchapliguine. On constate alors que seuls les termes en M^2, $(M=V_1/c_0)$, coïncident avec ceux de la méthode de Tchapliguine. Si l'on néglige les termes en M^4 on a donc une approximation équivalente, qui revient à remplacer la courbe adiabatique dans le plan (p, ρ) par sa tangente au point (p_0, ρ_0). On obtiendra de même des variantes de cette méthode simplifiée en considérant la tangente au point (p_1, ρ_1), soit la corde joignant ces deux points, soit enfin la tangente à la corde.

---

(11) *Bull. scientif. de l'École Polytechnique de Timisoara*, 7, 1937, p. 47.

(12) *Loc. cit.*, (7) *a*.

(13) *Loc. cit.*, (7), *a* et *b*, p. 225.

(14) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 1329.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Les équations d'ondes relativistes du nucléon et le moment magnétique du proton et du neutron.* Note de M. **Bernard Kwal**.

La description du nucléon, en tant que particule capable de deux états, l'un chargé et l'autre neutre, s'effectue selon les idées de Heisenberg, en introduisant dans les équations de Schrödinger les matrices de spin isotopique, artifice qu'on peut rapprocher de celui qui fut utilisé par Pauli, avant que la théorie de Dirac ne fût établie, pour tenir compte de deux états de spin de l'électron.

Mais la théorie des forces nucléaires, qui repose sur l'emploi des équations du méson, fait sentir la nécessité d'une théorie relativiste du nucléon. Dans une telle théorie une distinction devrait s'établir entre les deux états en question, non seulement en ce qui concerne la charge, mais aussi la masse et le moment magnétique. Nous avons suggéré (¹) que les deux états du nucléon pouvaient être décrits, en considérant simultanément les équations de Dirac, relatives à une particule chargée de spin 1/2 et les équations de Majorana, relatives à une particule neutre de spin 1/2 (et de moment magnétique nul). Étant donné le caractère réductible de l'ensemble ainsi envisagé, l'état proton se trouve être nettement séparé de l'état neutron, mais *en l'absence de champ extérieur* seulement.

En présence de celui-ci (ou d'un autre nucléon), il est possible d'introduire un couplage entre les deux états, qui rend irréductible la représentation du nucléon ici en cause. Par surcroît, ce couplage fait intervenir nécessairement un *moment magnétique supplémentaire*, qui apparaît d'une part dans l'état *neutron* et modifie d'autre part la valeur du moment magnétique du proton libre. Voici d'ailleurs les équations auxquelles nous sommes conduits :

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned}
&\left(\mathcal{D}^{\beta\alpha}+\frac{ie}{\hbar}\mathcal{A}^{\beta\alpha}\right){}^{(1)}\boldsymbol{\Pi}_{\alpha} = \frac{im_1c}{\hbar}{}^{(2)}\boldsymbol{\Pi}^{\beta} - \mu_1\mathcal{H}^{\beta}{}_{\beta'}(i\mathrm{N}^{\beta'}),\\
&\left(\mathcal{D}_{\alpha\beta}+\frac{ie}{\hbar}\mathcal{A}_{\alpha\beta}\right){}^{(2)}\boldsymbol{\Pi}^{\beta} = \frac{im_1c}{\hbar}{}^{(1)}\boldsymbol{\Pi}_{\alpha} - \mu_1\mathcal{H}_{\alpha}{}^{\alpha'}\mathrm{N}_{\alpha'},\\
&\left(\mathcal{D}^{\beta\alpha}+\frac{ie}{\hbar}\mathcal{A}^{\beta\alpha}\right)\mathrm{N}_{\alpha} = \frac{im_2c}{\hbar}(i\mathrm{N}^{\beta}) + \mu_2\mathcal{H}^{\beta}{}_{\beta'}{}^{(2)}\boldsymbol{\Pi}^{\beta'},\\
&\left(\mathcal{D}_{\alpha\beta}+\frac{ie}{\hbar}\mathcal{A}_{\alpha\beta}\right)(i\mathrm{N}^{\beta}) = \frac{im_2c}{\hbar}\mathrm{N}_{\alpha} + \mu_2\mathcal{H}_{\alpha}{}^{\alpha'}{}^{(1)}\boldsymbol{\Pi}_{\alpha'},
\end{aligned}\right.$$

et, où, ${}^{(1)}\Pi_{\alpha}$ et ${}^{(2)}\Pi^{\beta}$ sont les deux spineurs définissant l'état chargé, N_{α} et N_{β}, deux spineurs complexes conjugués définissant l'état neutre, m_1 et m_2 la masse du proton et du neutron, tandis que $\mathcal{A}^{\beta\alpha}$ et $\mathcal{H}_{\alpha}{}^{\alpha'}$ représentent soit le potentiel-vecteur et le tenseur du champ électromagnétique extérieur, $(\mathcal{H}_{\alpha}{}^{\alpha'}=\mathcal{D}_{\alpha\beta}\mathcal{A}^{\beta\alpha'}$, $\mathcal{H}^{\beta}{}_{\beta'}=\mathcal{D}^{\beta\alpha}\mathcal{A}_{\alpha\beta'})$, soit les grandeurs relatives au champ mésonique (complexe,

(¹) B. Kwal, *Recherches sur la Mécanique ondulatoire relativiste des corpuscules élémentaires*, Paris, 1946.

en général, donc

$$\frac{imc}{\hbar}\mathcal{H}_{\alpha}{}^{\alpha'} = \frac{imc}{\hbar}\mathcal{D}_{\alpha\beta}\mathcal{A}^{\beta\alpha}, \qquad \frac{imc}{\hbar}\mathcal{G}^{\beta}{}_{\beta'} = \mathcal{D}^{\beta\alpha}\mathcal{A}_{\alpha\beta'},$$

$$\frac{imc}{\hbar}\mathcal{A}^{\beta\alpha'} = \mathcal{D}^{\beta\alpha}\mathcal{H}_{\alpha}{}^{\alpha'}, \qquad \frac{imc}{\hbar}\mathcal{A}_{\alpha\beta'} = \mathcal{D}_{\alpha\beta}\mathcal{G}^{\beta}{}_{\beta'},$$

m étant la masse du méson).

Il est aisé, en jouant sur les constantes μ_1 et μ_2, d'obtenir les valeurs expérimentales des moments magnétiques du proton et du neutron. En prenant, par exemple, $\mu_1 = 2(e/m_1 c)$ et $\mu_2 = 2(e/m_2 c)$, la théorie fournit, en première approximation pour le moment magnétique du proton et du neutron, les valeurs, respectivement égales à $+3$ et à -2 petits magnétons de Bohr.

On fera un parallèle utile entre la théorie phénoménologique de l'équation du nucléon, développée ci-dessus, et les théories basées sur les études détaillées du mécanisme d'échange ([2]).

ASTROPHYSIQUE. — *Photométrie photographique de l'éclipse de Lune du 18 décembre 1945.* Note ([1]) de M. **František Link** présentée par M. Bernard Lyot.

Des conditions météorologiques assez favorables ont permis d'effectuer une série de clichés photométriques de cette éclipse. La méthode employée consiste à placer au foyer d'une chambre photographique de 23^{cm} de longueur focale (F : 3,5) un écran de densité 2 découpé dans une feuille de gélatine neutre et ayant la forme et la grandeur de la pénombre. Pendant chaque pose, l'image de la Lune fut toujours placée, par rapport à cet écran, dans la position qu'occupait la Lune par rapport à l'ombre sur le ciel. Une échelle photométrique fut imprimée sur la couche sensible simultanément et à travers le même écran jaune que l'image de la Lune. La longueur d'onde efficace de la combinaison écran jaune + pellicule panchromatique est environ de $0^{\mu},59$.

Avec les clichés pris de cette façon, on peut déterminer de proche en proche, par le procédé différentiel, les densités de l'ombre depuis la limite de la pénombre jusqu'à 20′ dans l'intérieur de l'ombre. Les densités sont déterminées en valeur absolue pourvu qu'il n'y ait pas de voile sensible, ce qui est facilement réalisable dans le jaune et plus loin vers le rouge. Au contraire, dans le bleu, le voile atmosphérique devient gênant.

Les principaux résultats acquis peuvent être résumés comme il suit :

a. Dans la pénombre, les isophotes commencent à être aplaties dans le même sens que la Terre, à partir de 6′ du bord de l'ombre géométrique sur le côté

([2]) D. Iwanenko et I. Tamm, *Nature*, **133**, 1934, p. 981; G. C. Wick, *Atti Lincei*, **21**, 1935, p. 70; H. Fröhlich, W. Heitler et N. Kemmer, *Proc. Roy. Soc.*, A, **166**, 1938, p. 154.

([1]) Séance du 28 octobre 1946.

vespéral de l'ombre et à partir de 3′ seulement sur le côté matinal. L'aplatissement croît en s'approchant du bord de l'ombre. A 3′,6 du bord vespéral on a trouvé sur trois clichés consécutifs, entre les angles de position de 220° et 250°, une variation de densité de 0,15. Sur le côté matinal, à 2′,6 du bord, entre 90° et 120°, on a trouvé sur un cliché une variation de 0,1. Une analyse ultérieure permettra de localiser l'origine de ce phénomène qui doit être cherchée dans la haute atmosphère.

b. Dans l'ombre, dans une bande périphérique large de 15′ environ, on a pu constater un aplatissement inverse des isophotes, l'ombre à une distance déterminée du centre étant plus claire à l'équateur qu'aux latitudes sud élevées. Ceci est explicable par la distribution géographique de l'ozone dont la quantité totale croît avec la latitude. Dans cette bande, les densités observées sont toujours plus grandes que les densités calculées par notre théorie ([2]). L'écart O — C, que l'on ne peut faire disparaître par le changement du coefficient de transmission de la basse atmosphère, est de 0,3 à 0,6 suivant la latitude, et il peut être expliqué en grande partie par l'absorption de l'ozone. Les densités observées sont, de plus, un peu plus faibles en 1945 qu'en 1938 ([3]).

c. Nous avons dû renoncer à représenter l'allure de la densité en fonction de la distance par une courbe unique, car la densité de la pénombre intérieure s'est montrée être aussi fonction de l'angle de position et celle de l'ombre, en plus, fonction du temps. Dans la bande étudiée de l'ombre nous avons pu constater, dans l'intervalle de temps de 10 minutes, une augmentation progressive de la densité de 0,2 à 4′,4 du bord et de 0,35 à 12′,4 du bord, tandis que les mêmes quatre clichés ne montrent, dans la pénombre, que des variations fortuites ne dépassant pas 0,1. Les variations systématiques, dans l'ombre, seraient explicables par le déplacement du terminateur de l'ombre sur la Terre et par les changements de la structure de l'atmosphère qui en résultent.

ÉLECTRICITÉ. — *Une bobine produisant un champ magnétique constant de 75000 gauss uniforme à 2 % près dans un volume d'environ* 20$^{cm^3}$. Note ([1]) de M. **François Gaume**, présentée par M. Aimé Cotton.

A la suite d'une étude détaillée de la question, et en tenant compte des résultats obtenus dans ce domaine par MM. Cotton, Piccard, Huguenard, Fortrat, Dejean, Deslandres, Pérot, Tsaï, Bitter, ainsi que d'essais personnels effectués dernièrement, nous avons pu entreprendre à Bellevue la réalisation d'une bobine fournissant un champ très intense dans un volume suffisant pour la commodité des expériences. La détermination théorique et expérimentale des conditions de refroidissement montre qu'il y a un sérieux désavantage à

([2]) *Bull. Astr.*, 8, 1933, p. 77.
([3]) *Zeits. f. Astrophys.*, 18, 1938, p. 207.

([1]) Séance du 28 octobre 1946.

dépasser une valeur limite de la densité de courant dans les conducteurs, de l'ordre de 70000 A/cm². Après avoir comparé attentivement de nombreux types d'enroulements aux divers points de vue (consommation, uniformité du champ produit, densité de courant dans les conducteurs, difficultés de construction), nous avons réalisé une bobine en deux parties coaxiales et ayant même centre de symétrie. Dans la bobine extérieure, la densité de courant est à peu près deux fois plus faible que dans la bobine centrale.

La bobine centrale est constituée par une bande de cuivre électrolytique recuit de $0^{mm},8$ d'épaisseur et 26^{mm} de largeur (section 20^{mm^2} environ), entourée d'un fil de *nylon* de $0^{mm},26$ de diamètre. Ce procédé, déjà employé par M. Tsaï, assure simultanément l'isolement des spires et le passage de l'eau entre les couches conductrices. La bande ainsi isolée est enroulée en hélice, à raison d'environ quatre tours par couche. La principale difficulté résidait dans le passage d'une couche à l'autre. Les hélices doivent être en effet alternativement droites et gauches. La question a été résolue en repliant la bande obliquement (*fig.* 1), la longueur de l'arête de pliage étant égale au périmètre du cercle



Fig. 1.

projection de l'hélice. Par ce procédé, l'enroulement obtenu comporte des extrémités planes, et les vides sont réduits au minimum nécessaire à la circulation de l'eau. La bobine intérieure comprend 18 couches. Ses dimensions sont : longueur 110^{mm}, diamètre intérieur 40^{mm}, diamètre extérieur 90^{mm}.

La bobine extérieure est constituée par 4 fils en parallèle à section carrée de $3^{mm},2$ de côté (section totale 40^{mm^2} environ), entourés d'un fil de *nylon* de 40^{mm} de diamètre. Ce procédé permet un enroulement régulier même sur les faces terminales, les quatre fils montant successivement d'une couche sur l'autre. La

bobine extérieure comporte 11 couches. Ses dimensions sont : longueur 110^{mm}, diamètre intérieur 90^{mm}, diamètre extérieur 190^{mm}.

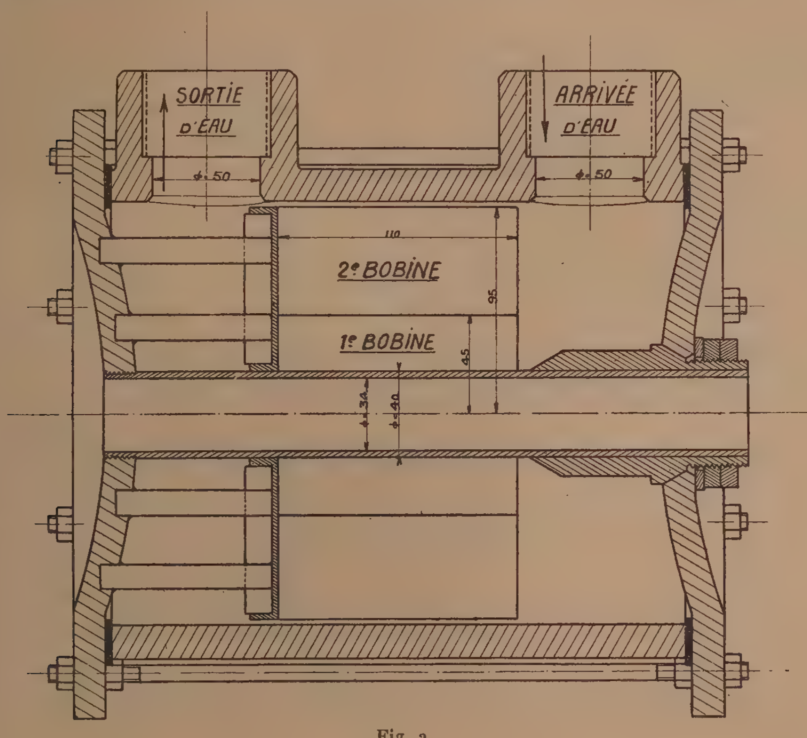


Fig. 2.

La résistance à froid de la bobine est environ 0,026 ohm. Parcourue par 7000 A sous 190 volts, elle fournit (sans fer) un champ de 70 000 gauss en son centre de symétrie O. Voici les valeurs du champ le long de l'axe, exprimées en % du champ en O, en fonction de la distance à O, exprimée en centimètres :

Distance........	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
Champ (%).......	100	99,6	98,8	97,4	95,5	92,9	89,5	85,0	80,5
Distance........	4,5	5	5,5	6,5	7,5	9,5	12,5	18,5	29,5
Champ (%).......	74,1	67,9	61,0	46,7	35,6	21,3	9,9	3,6	0,9

En utilisant deux petites pièces polaires cylindriques à faces terminales planes, on obtient un champ très uniforme de 75 000 gauss dans 20 cm^3 environ. On obtiendrait un champ beaucoup plus intense, mais dans un volume plus petit en se servant de pièces tronconiques. Nous espérons utiliser dans quelques mois de nouveaux groupes convertisseurs qui pourront débiter une intensité plus grande et permettront sans doute d'augmenter notablement le champ produit.

Les deux bobines branchées en série sont contenues dans une enveloppe en bronze (la figure 2 montre une vue en coupe longitudinale). L'extrémité intérieure de la bobine centrale est en contact avec le tube central en laiton et avec les plaques terminales, qui sont réunies au pôle (—) des barres d'alimentation. L'extrémité libre de la bobine extérieure est connectée à l'enveloppe en bronze, réunie au pôle (+). Les plaques terminales sont séparées du corps de l'enveloppe par deux anneaux isolants qui assurent en même temps l'étanchéité de l'ensemble. Le refroidissement est assuré par de l'eau de pluie, puisée dans une citerne par une pompe débitant environ 10 l/sec. On évite ainsi les phénomènes d'électrolyse que donnerait une eau chargée de sels dissous. L'eau circule entre les couches, dont l'épaisseur a été déterminée pour que la puissance à dissiper soit inférieure à 200 watts/cm². Six butées en laiton, dotées de cales isolantes en fibre, évitent le glissement des bobines le long de l'axe, dans le sens du courant d'eau.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la coexistence de plusieurs complexes dans les solutions aqueuses de mercure-II-thiocyanates.* Note (1) de MM. **Fernand Gallais** et **J. Mounier**, transmise par M. Aimé Cotton.

Depuis que leur existence a été reconnue en 1838 (2) les mercure-II-thiocyanates ont fait l'objet d'assez nombreux travaux portant le plus souvent sur les combinaisons cristallisées (3), plus rarement sur les anions complexes qui s'édifient en solution (4). Bien que telle ne soit pas en général la conclusion qui en a été tirée, ces travaux laissent l'impression que deux ions complexes au moins doivent coexister dans les solutions, l'ion $[Hg(SCN)_3]^-$ et l'ion $[Hg(SCN)_4]^{--}$. Nous avons repris, dans l'espoir d'en préciser les résultats, l'étude des mercurithiocyanates dissous par la méthode des variations continues (5) en utilisant la mesure de l'effet Faraday. L'un de nous a montré en effet que cette mesure qui est fréquemment applicable, est utilisable en particulier dans ce cas (6).

Nous avons d'abord examiné des couples équimoléculaires de solutions de nitrate mercurique et de thiocyanates. Sur les figures sont groupées quelques

---

(1) Séance du 14 octobre 1946.

(2) C. Claus, *J. prakt. Chem.*, 15, 1838, p. 401.

(3) Cf. *Traités de* Pascal *et de* Gmelin Kraut.

(4) A. Rosenheim et R. Cohn, *Z. anorg. Chem.*, 27, 1901, p. 280; F. Jander, *Thèse*; Breslau, 1902; S. Sherril et S. Skowronsky, *J. Amér. Chem. Soc.*, 27, 1905, p. 30; H. Grossmann, *Z anorg. Chem.*, 43, 1905, p. 356; Toshi Inoue, *Jap. J. Chem.*, 3, 1928, p. 131; I. G. Spacu et F. Popper, *Bul. Soc. Stiinte Cluj*, 7, 1940, p. 400.

(5) P. Job, *Ann. de Chim.*, 10e série, 9, 1928, p. 113.

(6) F. Gallais, *J. Chim. Phys.*, 35, 1938, pp. 212 et 249,

courbes représentant la variation, en fonction de la composition des mélanges, des écarts entre les rotations magnétiques mesurées et celles que l'on peut calculer par additivité.

(Conditions d'observation : doubles rotations pour la longueur d'onde λ $0^{\mu},546$ du Hg, sous une chute de potentiel magnétique de 9.10^4 gauss/cm.) La courbe I est relative à la concentration commune $\Gamma = 0,100$ M(SCNK); la courbe II à la concentration 0,500 M (SCNK); la courbe III à la concentration 1,205 M (SCNK).

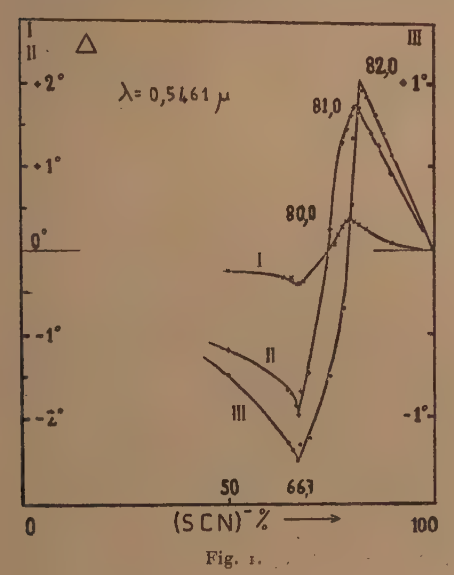


Fig. 1.

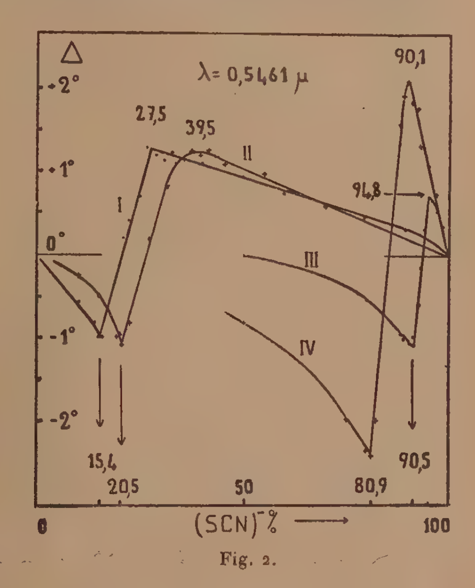


Fig. 2.

On remarque que l'abscisse x, du maximum des courbes (c'est-à-dire la composition dont la teneur complexe est maximum), se déplace, lorsque change la concentration et passe de 80,0 % à 82,0 % lorsque Γ passe de 0,100 à 1,205, en sorte qu'il est impossible d'en déduire la formule du complexe existant en solution. Cela n'est d'ailleurs pas surprenant car, par ailleurs, un minimum situé sur toutes les courbes à 66,6 % exactement traduit la formation complète dans un premier temps de thiocyanate de mercure.

Dans ces conditions, l'équilibre qui correspond réellement à la formation du complexe n'est pas celui qu'exprime la réaction (1)

(1) $$Hg^{++} + n(SCN)^- \rightleftharpoons [Hg(SCN)_n]^{(n-2)-},$$

mais celui qu'exprime la réaction (2)

(2) $$(SCN)_2Hg + n(SCN)^- \rightleftharpoons [Hg(SCN)_{n+2}]^{n-},$$

si bien que, dans les mélanges examinés, les réactifs qui prennent part à cet équilibre ne se trouvent plus en concentration équimoléculaire.

On peut calculer la constante K correspondant à l'équilibre (2) en fonction de

la concentration Γ de la solution de l'ion Hg^{++}, de celle $p\Gamma$ de la solution de l'ion $(SCN)^-$, et de la composition maximum x.

En vue de rechercher pour quelles valeurs de n, K conserve une valeur constante, nous avons examiné des couples de solutions non équimoléculaires ($p \neq 1$). A titre d'exemple, nous avons groupé sur la figure 2 quelques-unes des courbes d'écarts obtenues. La précipitation de $(SCN)_2Hg$ continue à s'y traduire par un minimum dont l'abscisse correspond exactement à la composition SCN/Hg = 2 et la formation du complexe par un maximum d'abscisse x. En utilisant ces dernières données, on trouve pour le calcul de la constante d'équilibre les valeurs suivantes :

	Γ.	p.	x.	$n = 1$.	$n = 2$.	$n = 3$.
I..........	0,100	11,1	27,5	$K = 1,1.10^{-2}$	$K = 2,4.10^{-6}$	$K = 5,8.10^{-6}$
II..........	0,115	7,72	39,5	$4,8.10^{-2}$	$4,1.10^{-4}$	$4,7.10^{-11}$
III..........	0,974	0,205	94,8	$1,0.10^{-1}$	< 0	$4,2.10^{-4}$
IV..........	1,094	0,474	90,1	1,4	$2,4.10^{-6}$	$2,6.10^{-4}$

I et III, SCNK; II, $(SCN)_2Ba$; IV, SCNNa.

Ces résultats suffisent à montrer qu'aucune valeur de n ne conduit à une série de valeurs constantes pour K, dans un domaine de concentrations étendu.

Nous pensons que ce fait ne peut s'interpréter que par la coexistence constante de mercure-II-thiocyanates de plusieurs types, dans les solutions renfermant des ions Hg^{++} et des ions $(SCN)^-$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la protection du caoutchouc contre l'oxygène par effet désactiveur*. Note [1] de MM. **Jean Le Bras** et **René Hildenbrand**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'un de nous a montré antérieurement [2] que certaines substances protègent le caoutchouc vulcanisé contre la détérioration par l'oxygène, sans ralentir pratiquement la vitesse d'oxydation. Leur mode d'action diffère donc de celui des antioxygènes et on l'a appelé effet désactiveur. Le corps pour lequel s'était manifesté ce comportement nouveau était le mercaptobenzimidazole. Nous avons cherché à mieux connaître les conditions dans lesquelles il agit, soit seul, soit associé avec un antioxygène.

1° Nous avons observé tout d'abord que le mercaptobenzimidazole, contrairement à la plupart des antioxygènes, ne protège pas contre le vieillissement les vulcanisats à base de caoutchouc et de soufre seulement, c'est-à-dire ne contenant pas les autres ingrédients que l'on a l'habitude d'incorporer aux mélanges : accélérateurs, oxyde de zinc et plastifiants notamment. Les essais systématiques entrepris en présence de ces diverses catégories d'ingrédients

---

(1) Séance du 14 octobre 1946.

(2) J. Le Bras, *Comptes rendus*, **217**, 1943, p. 297; *Rev. Gén. Caoutc.*, **21**, 1944, p. 3.

ont mis en évidence le rôle indispensable de l'oxyde de zinc, ce qui laisse supposer la formation d'un sel de zinc par réaction avec le groupe acide mercaptan au cours de la vulcanisation. De fait, le mercaptobenzimidazolate de zinc, préparé à l'état pur et ajouté à un mélange caoutchouc-soufre, protège le vulcanisat. En outre, si l'on enlève au mercaptobenzimidazole la possibilité de réagir avec l'oxyde de zinc en remplaçant l'hydrogène du groupe SH par un radical, on constate que le pouvoir protecteur disparaît : le 2-méthyl-mercaptobenzimidazole, par exemple, ne manifeste en aucun cas d'action protectrice.

L'effet désactiveur n'est d'ailleurs pas spécifique du seul sel de zinc : les mercaptobenzimidazolates de fer et de magnésium, que nous avons préparés, se comportent de manière analogue ([3]). Il en est de même pour des produits appartenant à des familles apparentées, tels que le mercaptobenzoxazole ou l'éthylène-*bis* (N, N'-phénylthiourée) $C_2H_4(NH.CS.NH.C_6H_5)_2$.

2° D'autre part, des expériences avaient prouvé ([4]) que l'emploi combiné d'un antioxygène et d'un désactiveur permettait une amélioration importante de la protection contre l'oxygène. Nous avons constaté qu'il y a dans ce cas renforcement réciproque des deux effets, ainsi que le montrent les résultats représentés sur les figures. En premier lieu, les mesures d'oxydabilité font ressortir

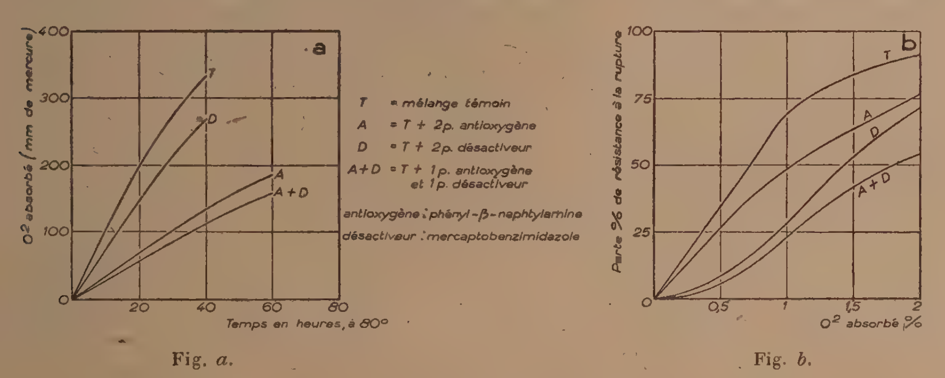


Fig. *a*.

Fig. *b*.

(*fig. a*) que le mélange A + D diminue davantage la vitesse d'oxydation que ne le fait l'antioxygène seul, ce qui correspond donc à une exaltation de l'effet antioxygène. Parallèlement, on voit (*fig. b*) que le caoutchouc contenant A + D peut, pour une même détérioration (perte de résistance à la rupture), supporter une dose d'oxygène plus forte qu'en présence du désactiveur seul, ce qui indique une exaltation de l'effet désactiveur.

([3]) Il y a lieu de noter que le mercaptobenzimidazole intervient dans les conditions de vulcanisation en modifiant la vitesse d'action des accélérateurs utilisés. Ses sels métalliques, au contraire, n'exercent pas d'effet de ce genre, ce qui permet de les employer plus aisément dans la pratique.

([4]) J. Le Bras et Mlle F. Viger, *Rev. Gén. Caout.*, **21**, 1944 p. 89.

Par ailleurs, considérant 2 antioxygènes équivalents, A et A′, nous avons observé que leur mélange A + A′ présente (à égalité de doses utilisées) un pouvoir antioxygène supérieur à celui de chacun des deux composants pris séparément ; il en est de même pour le pouvoir désactiveur d'un mélange D + D′ de deux désactiveurs équivalents. Or, nous avons noté antérieurement que chaque produit protecteur présente pratiquement un complexe des deux mécanismes avec prédominance de l'un ou de l'autre. Par conséquent, les résultats des graphiques s'expliquent logiquement : l'emploi combiné des 2 catégories revient à mettre en œuvre à la fois un couple d'antioxygènes et un couple de désactiveurs.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la production de fissures dans l'aluminium au cours de la solidification.* Note (1) de MM. **Henri Jolivet** et **M. Armand**, présentée par M. Albert Portevin.

Nous avons observé, après solidification dans l'aluminium technique contenant de faibles teneurs d'impuretés (fer et silicium), l'existence de fissures intergranulaires sans épaisseurs notables qui donnent lieu à des criques au cours de la déformation ultérieure à chaud et à froid.

Nous avons étudié les conditions de formation de ces fissures.

Elles ne se manifestent pas dans l'aluminium pur (99,99 %) ; dans l'aluminium technique (99,5 %), leur existence est liée à la présence de certaines impuretés, spécialement le silicium, et à la vitesse de refroidissement.

Elles sont en relation avec les phénomènes de fragilité après coulée que nous avons précédemment décrits (2).

Elles peuvent être dues à des efforts d'origine externe ou interne et avoir un caractère macrographique ou micrographique.

Dans ce dernier cas (*fig.* 1), décelables au microscope, elles sont habituellement tapissées des constituants eutectiques [Al_3Fe, Al_4FeSi_2 (3) ou α et β (4)] (*fig.* 2) qui laissent supposer qu'elles ont été remplies de liquide mère enrichi.

Elles sont provoquées par des phénomènes liés à la présence de gaz dans le métal liquide au cours de la solidification.

Elles ne s'observent, en effet, dans les conditions favorables à leur apparition, que lorsque le métal coulé renferme une teneur en gaz dissous décelable au cours de la solidification sous vide par l'essai dit *à la cloche* (5).

---

(1) Séance du 7 octobre 1946.

(2) *Comptes rendus*, 222, 1946, pp. 946-948.

(3) Jäniche, *Aluminium Archiv.*, 5e série, 1936.

(4) Gwyer et Phillips, *J. Inst. Met.*, 38, 1927, p. 39 ; Phillips et Varley, *J. Inst. Met.*, 69, 1943, p. 317.

(5) Moreau, *Bull. Ass. techn. de Fond.*, 10, 1936, p. 446 ; Sterner-Rainer, *Aluminium*, 23, 1941, p. 477 ; Sergeev, Fridlyander et Khomchenovskaya, *Zavod.-Lab.* (Works'Lab), 1940, 9, p. 644 ; Extrait dans *Met. Abst.*, 10, 1943, p. 292.

Deux conditions apparaissent donc nécessaires pour entraîner leur formation :

1° fragilité après coulée liée à la présence d'impuretés telles que le silicium et à une vitesse de refroidissement suffisante.



Fig. 1.

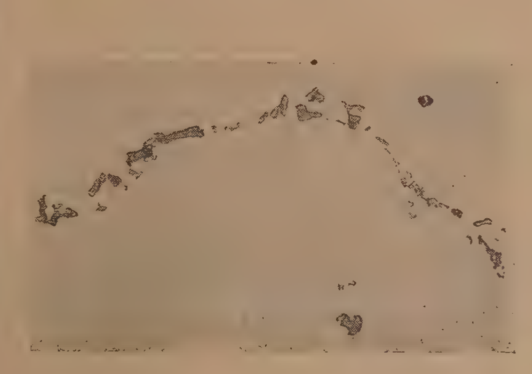


Fig. 2.

2° efforts en relation avec la présence de gaz dissous dans le métal liquide.

Cette constatation illustre le rôle que peuvent jouer les gaz dissous dans la formation de fissures au sein d'un métal fragile.

MÉTALLURGIE. — *Contribution à la connaissance des alliages* Al-Zn-Mg-Cu-Cr. Note [1] de M. **Mladen Paić**, présentée par M. Albert Portevin.

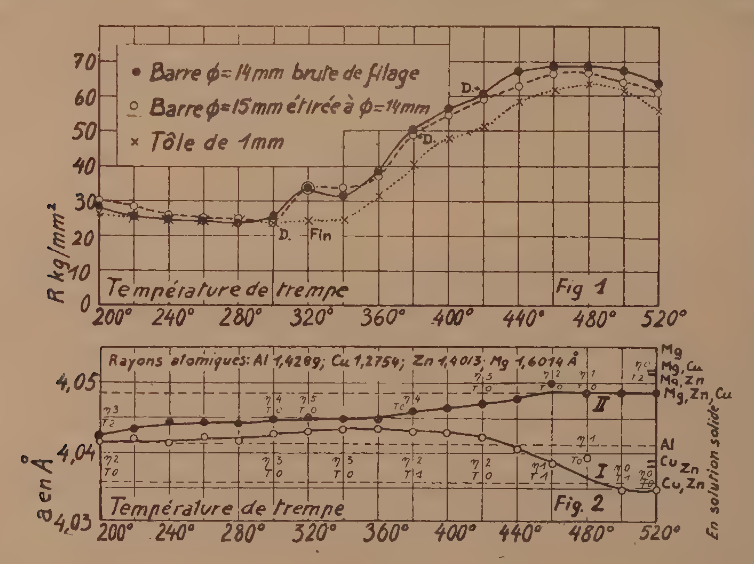
Propriétés mécaniques en fonction de la température de trempe. — L'alliage examiné avait la composition suivante : Zn 8,5; Cu 1,5; Mg 2,5; Cr 0,25; Fe 0,07; Si 0,03 %. Il se présentait sous forme de barres et de tôles. Les barres, de 14^{mm} de diamètre, étaient de deux sortes : les unes filées, à 400°, directement à ce diamètre, à partir de billettes de 64^{mm} de diamètre; les autres étaient d'abord filées à un diamètre de 15^{mm}, puis étirées à froid à 14^{mm}. Les tôles provenaient de plaques coulées, épaisses de 50^{mm}, ébauchées, puis laminées à froid jusqu'à 1^{mm}. Le dernier recuit de 3 heures à 400° avait lieu lorsque la tôle avait une épaisseur de 2^{mm},5. Ces échantillons (préparés par M. Yves Bresson) étaient donc caractérisés par trois états différents : barres brutes de filage, barres écrouies, tôles écrouies. A ces états se superposaient les traitements thermiques suivants : trempe après chauffe d'une heure à des températures de 200° à 520°, puis un revenu de 5 heures à 125°.

---

(1) Séance du 28 octobre 1946.

Les résultats concernant la résistance à la traction sont représentés sur la figure 1. A partir de 290° la résistance des tôles est nettement plus faible que celle des barres. C'est parce qu'elles commencent à recristalliser à 300° et sont complètement recristallisées à 320°, comme le montre l'examen radiocristallographique. Par contre, les barres écrouies et brutes de filage commencent à recristalliser respectivement à 380° et 420°, sans être complètement recristallisées à 520°. A partir de 300°, l'alliage subit un durcissement structural considérable.

Sur le mécanisme du durcissement structural. — Pour contribuer à éclaircir le mécanisme du durcissement, nous avons examiné par radiocristallographie *deux séries* d'échantillons. Elles étaient obtenues en versant l'alliage liquide directement dans l'eau. Il en résultait une grenaille présentant le minimum de ségrégation. La première série d'échantillons (I) a été trempée à l'eau après chauffe de 6 heures à des températures de 200° à 520°; la seconde (II) a subi une trempe préalable, après chauffe de 6 heures à 460°, puis des trempes correspondant à la série I. La détermination précise de la dimension de la maille de ces échantillons a été faite à l'aide de diagrammes en retour, en *utilisant une*



poudre fine, trempée, d'alliage Al 93, Mg 7 % *comme étalon*. La maille de ce dernier alliage a été déterminée en prenant de l'aluminium à 99,99 % comme référence. La mise en évidence des phases se faisait à l'aide de diagrammes surexposés, obtenus dans une chambre cylindrique de diamètre 360/π. Pour faciliter le dépouillement, ces diagrammes ont été agrandis 5 fois.

En plus de la phase α (réseau de l'aluminium), il était possible de mettre en évidence dans un grand nombre d'échantillons (*fig.* 2), et sans ambiguïté, la phase η ($MgZn_2$), caractérisée par les interférences CuKα d'angles de Bragg :

9°,7, 10°,6, 11°,2, 15°,98, 20°,85, 21°,44, 23°,60. Dans certains échantillons on a trouvé deux interférences n'appartenant ni à α ni à η, aux angles 18°,8 et 21°,9, que nous avons attribuées à la phase $T(Al_2Mg_3Zn_3)$. Cette attribution ne peut pas être considérée comme définitive, à cause du petit nombre d'interférences visibles et de la possibilité de variation du paramètre de T. L'intensité appréciée à l'œil du diagramme de η ou de T, correspondant aux différents échantillons, est inscrite sur la figure 2, près du point qui indique la dimension de l'arête de la maille de la solution.

Une interprétation complète de la forme des courbes I et II donnant la dimension de la maille en fonction de la température de trempe n'est pas possible avec les données dont nous disposons. Nous nous contenterons donc de relever certains points saillants concernant les deux séries. Tous d'abord remarquons le comportement très différent des échantillons de la série I et de la série II à partir de 360°. Dans la première série, la maille se contracte au-dessus de cette température, indiquant l'élimination de Mg de la solution solide. Cette élimination devient complète à 500°; il ne reste alors en solution que le zinc et le cuivre. La phase T paraît jouer un certain rôle dans ce processus. Par contre dans la série II, à partir de 360°, la mise en solution de Mg est accentuée et, vers 460°, tous les constituants semblent être dissous. La phase T apparaît à 520°. On la trouve aussi à 200°, provenant vraisemblablement de la trempe préalable de l'échantillon brut de coulée à 460°.

C'est la série II qui se rapproche des conditions dans lesquelles ont été traités les échantillons qui ont servi aux essais mécaniques. Le durcissement structural va donc de pair avec une mise en solution du magnésium, du zinc et du cuivre. La diminution des caractéristiques mécaniques à partir de 480° s'explique par la fusion partielle de l'alliage, la température de son solidus étant 475°, comme l'a montré M. Chevigny.

MÉTALLURGIE. — *Formation de criques successives à chaud dans un tube en acier centrifugé.* Note [1] de M. **Jean Caillaud**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Dans la fabrication des tubes en acier par coulée centrifuge à l'intérieur d'une coquille métallique revêtue de sable, on constate parfois des déchirures survenues à chaud, dont les causes et la genèse sont demeurées longtemps obscures. Les recherches entreprises dans les laboratoires des Forges et Aciéries de Pamiers et de la Société Ariélor ont conduit à interpréter le mécanisme de leur formation et à prescrire des précautions, grâce auxquelles ces criques sont désormais évitées. Il me paraît donc intéressant de communiquer à l'Académie les observations faites sur l'un des tubes défectueux dont l'étude a contribué à éclairer le problème.

---

(1) Séance du 28 octobre 1946.

Ce tube en acier au chrome-molybdène (C 0,25 %, Cr 1 %, Mo 0,30 %) présente à la surface plusieurs fines veines en relief, en moyenne parallèles à l'axe. Sur la section polie d'une rondelle découpée normalement à l'axe du tube et à travers ces défauts (*fig.* 1 et 1 *bis*), l'attaque au réactif de Stead ne décèle pas moins de 14 lignes d'inégales longueurs qui toutes débouchent à l'extérieur, mais dont aucune n'atteint le centre du tube. Sous chaque veine se trouve une de ces lignes radiales (*fig.* 2). Des mesures de dureté au moyen du scléromètre Vickers montrent qu'au voisinage immédiat de chaque ligne, le métal est plus dur que l'acier moyen (*fig.* 3), donc plus riche en carbone et en éléments

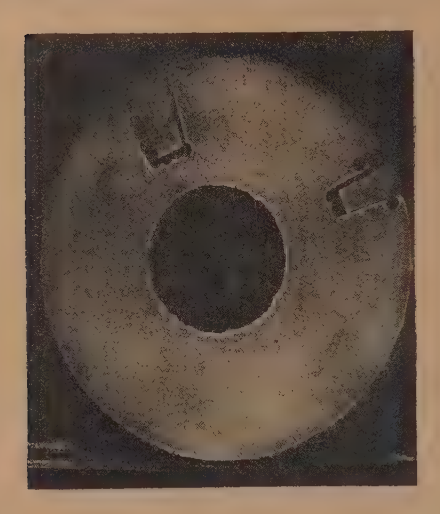


Fig. 1. — Attaque au réactif de Stead. On a pu distinguer après ce cuivrage les différentes criques soudées par apport de métal liquide.

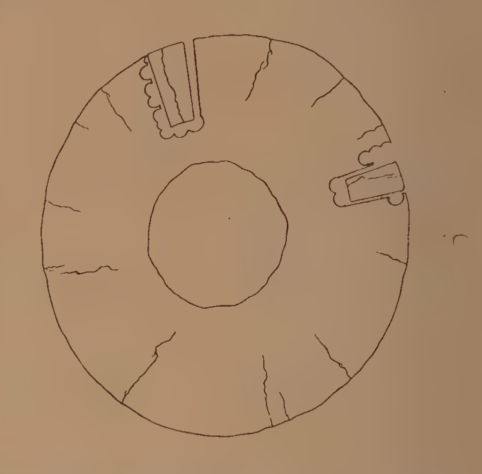
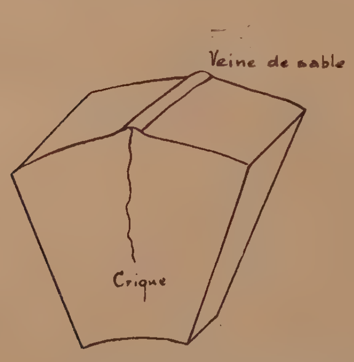
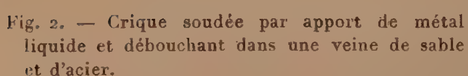


Fig. 1 *bis*. — Schéma des différentes criques révélées par la macrographie de la figure 1.




Fig. 2. — Crique soudée par apport de métal liquide et débouchant dans une veine de sable et d'acier.

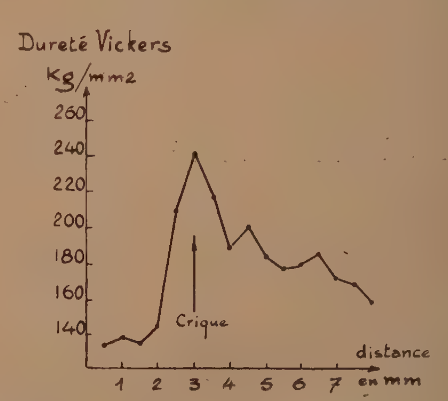


Fig. 3. — Variation de la dureté Vickers le long d'une ligne normale à une crique radiale.

ségrégés. Une ligne n'est pas autre chose qu'une crique formée à chaud, puis soudée par apport de métal liquide.

De toute évidence, ces 14 criques de longueurs inégales se sont formées successivement. Aussitôt la première formée, en effet, les tensions sont libérées et une nouvelle ne peut prendre naissance qu'après soudure de la première. Au moment de sa formation, chacune des criques débouche à l'extérieur de l'anneau solidifié et, à l'intérieur, dans l'acier encore liquide, enrichi en carbone par le jeu de la ségrégation primaire : on en connaît l'amplitude exceptionnelle dans les alliages centrifugés. Cette crique a donc pour longueur l'épaisseur de l'anneau solidifié au moment où elle se forme et les 14 criques, dont la longueur varie de quelques millimètres à quelques centimètres, correspondent, à n'en pas douter, à des étapes successives de la cristallisation.

Voici comment on peut concevoir la formation de ces criques successives. La solidification, qui progresse de l'extérieur vers l'intérieur, ne dure pas moins d'une demi-heure dans le cas d'un tube épais de 4 à 5^{cm}. Une croûte solide mince se forme d'abord au contact du revêtement de sable. Il peut arriver que le revêtement réfractaire cède peu à peu sous l'effet de la température, et surtout de la pression centrifuge et des vibrations. Le tube externe solidifié, se trouvant mal soutenu, se déchire sous le double effort du retrait et de la pression créée par le métal liquide : on trouve parfois des tubes plus gros que le mandrin autour duquel a été damé le sable, preuve du tassement subi par le revêtement. Aussitôt la première crique formée, l'acier liquide enrichi en carbone s'infiltre dans la crique et vient déboucher à l'extérieur en formant une veine. Puis la crique se soude, le tube solide s'épaissit et, si le sable continue à céder, une deuxième crique apparaît; et ainsi de suite, jusqu'à ce que le sable ne cède plus ou que l'anneau de métal solidifié soit capable de résister aux tensions.

Les prescriptions pratiques résultant de cette étude concernent donc :

Le revêtement réfractaire. — La qualité du sable, liée à ses propriétés réfractaires et sa granulométrie, joue un rôle essentiel, de même que le serrage du revêtement à l'intérieur de la coquille.

Le métal. — Les aciers coulés à haute température et pourvus d'une faible capacité de déformation à chaud sont les plus sujets aux criques; une température élevée favorise en outre la désagrégation du sable.

Les conditions de la centrifugation. — Une grande vitesse de rotation peut accroître exagérément la pression sur le tube primaire solidifié et sur le revêtement réfractaire, tandis que les vibrations favorisent la désagrégation de ce revêtement.

CHIMIE MINÉRALE. — *Chlorures de calcium complexes.*
Note [1] de Mlle **Marinette Gerbault**, présentée par M. Paul Pascal.

On a signalé plusieurs acétochlorures : $(CH_3CO_2)ClCa, 2H_2O$ [A. Benrath [2]] et $(CH_3CO_2)ClCa, 5H_2O$ [J. V. Dulsky et E. Tesarik [3]] et aucun chlorure acide; par l'action du chlorure d'acétyle nous avons mis en évidence l'existence d'un acétochlorure de calcium anhydre, d'un chlorure de calcium acide et d'un acétochlorure de calcium basique non signalés jusqu'à présent.

Chlorure de calcium à 1^{mol} *d'acide acétique*, $Cl_2Ca, 1CH_3CO_2H$. — Obtenu en faisant agir un grand excès de chlorure d'acétyle sur l'acétate de calcium à $2H_2O$, c'est un corps blanc cristallisé en aiguilles (*fig.* 1) dont la formule est



Fig. 1. Fig. 2.

donnée à 0,8 % près. Il donne des produits d'addition avec l'alcool : $Cl_2Ca, 1CH_3CO_2H, 1C_2H_5OH$, et l'éther : $Cl_2Ca, 1CH_3CO_2H, 1/2\,C_4H_{10}O$; l'acide acétique n'a pas d'action; il est attaqué par l'acide chlorhydrique en donnant $Cl_2Ca, 6H_2O$ que l'on retrouve également par action de l'eau et de l'humidité. On peut dissoudre le chlorure de calcium à $1CH_3CO_2H$ sans obtenir de précipité jusqu'à une quantité de $0^{mol},0035$ au litre dans l'éther, $0^{mol},0531$ au litre dans l'acide acétique et $1^{mol},1$ au litre dans l'eau.

Acétochlorure de calcium anhydre $(CH_3CO_2)ClCa$. — Solide granulé, blanc, obtenu par action du chlorure d'acétyle sur l'hydroxyde de calcium; l'analyse conduit à la formule avec une précision d'environ 0,6 %; en solution dans l'eau il se transforme en l'acétochlorure de calcium à $5H_2O$ signalé par J. V. Dubsky et E. Tesarik; si l'on évapore une solution saturée dans l'eau après l'avoir additionnée d'un excès d'alcool, ou bien en exposant simplement l'acétochlorure anhydre à l'humidité, on recueille l'acétochlorure de calcium à $2H_2O$ signalé par M. Benrath. La solution saturée dans l'eau contient 0,034 molécule au litre. Dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique il se produit des réactions d'addition : $(CH_3CO_2)Cl\,Ca, 1C_2H_5OH$; $(CH_3CO_2Cl)Ca\ 1/2\,C_4H_{10}O$; $(CH_3CO_2Cl)Ca, 1CH_3CO_2H$; les solutions saturées contiennent respectivement 0,066 molécule au litre dans l'alcool, 0,082 molécule au litre dans l'acide acétique. L'acétochlorure de calcium anhydre est insoluble dans l'éther; l'acide chlorhydrique le transforme en chlorure de calcium à $6H_2O$.

(1) Séance du 21 octobre 1946.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, 36, 1906, II, p. 803.
(3) *Bull. Soc. Chim.*, 48, 1930, p. 1074.

Acétochlorure de calcium basique $(CH_3CO_2)ClCa, CaO$. — C'est une poudre blanche cristallisée en bâtonnets (*fig.* 2) qui résulte de l'action du chlorure d'acétyle sur l'oxyde de calcium; nous obtenons cette formule avec une précision de 0,5 %. L'acétochlorure de calcium basique est soluble dans l'eau à raison de 0,067 mol/l, dans l'alcool absolu jusqu'à 0,128 mol/l, dans l'éther jusqu'à 0,097 mol/l, dans l'acide acétique jusqu'à 0,167 mol/l. Il forme des composés d'addition avec l'alcool : $(CH_3CO_2)ClCa, CaO, 2C_2H_5OH$; avec l'éther $(CH_3CO_2)ClCa, CaO, 1C_4H_{10}O$. L'acétochlorure basique est attaqué par l'acide acétique et donne naissance à deux corps : l'acétate de calcium anhydre et l'acétochlorure de calcium à $1CH_3CO_2H$.

La même étude a été faite avec le baryum qui donne des résultats légèrement différents.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *La teneur en thiosulfate des bouillies sulfocalciques.* Note de MM. **Guy Emschwiller**, **Jacques Granjon** et **Maurice Velan**, présentée par M. Paul Lebeau.

Nous avons exposé, dans une Note antérieure [1], les raisons de la présence en quantités variables de thiosulfate dans les solutions de polysulfures de calcium, dites *bouillies sulfocalciques*. Nos conclusions ayant été contestées par M. Gabriel Valensi [2], nous allons expliquer pourquoi nous nous croyons fondés à les maintenir.

M. Valensi attribue la disparition partielle du thiosulfate de calcium à la dissociation réversible en soufre et sulfite de calcium. En vérité nous avions nous-mêmes, au début de nos recherches [3], envisagé un tel mécanisme, car nous avions été frappés par une analogie apparente entre nos résultats et ceux établis par F. Russell Bichowsky [4] dans son étude sur la dissociation réversible du thiosulfate de calcium; c'est ainsi que la décomposition du thiosulfate, au cours de la fabrication des bouillies, se manifeste quand sa teneur est un peu supérieure à 0,5 molécule-gramme par litre, alors qu'à la même température la concentration d'équilibre est de l'ordre de 0,7 molécule-gramme par litre. Il nous a fallu renoncer à ce point de vue quand nous avons découvert que la disparition du thiosulfate était liée à la présence de la chaux en excès. Cette action de la chaux, nous l'avons examinée aussi bien sur les solutions décantées de bouillies que sur des solutions de thiosulfate de calcium. Les résultats sont comparables, que les bouillies soient chauffées avec de la chaux ou en présence des solides qui les accompagnent au cours de leur fabrication, les titres finaux en thiosulfate étant plus faibles quand les quantités de chaux mises en œuvre

---

(1) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 145.

(2) *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 455.

(3) Elles ont été effectuées au cours des années 1943-1944.

(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 2225.

sont plus grandes. La teneur des bouillies en polysulfures augmente en même temps que précipite le sulfite de calcium, mais l'action de la chaux sur le thiosulfate de calcium ne donne pas de soufre libre. *Puisque ce dernier constituant peut manquer sans que l'allure des phénomènes soit changée, il ne saurait être question de dissociation réversible pure et simple en sulfite de calcium et soufre.* La disparition du thiosulfate n'étant jamais totale, il faut bien cependant qu'une réaction antagoniste en produise; nous avons invoqué une réaction, signalée par A.-A. Sanfourche ([5]), des polysulfures sur le sulfite de calcium, mais ne l'avons pas étudiée. Deux réactions s'opposant, nous avons conclu à l'existence d'un pseudo-équilibre, car on ne pourrait parler d'équilibre véritable que s'il était prouvé que la réaction du thiosulfate sur la chaux est réversible, c'est-à-dire que l'action des polysulfures sur le sulfite de calcium régénère intégralement la chaux; encore ne s'agirait-il pas de l'équilibre de dissociation réversible du thiosulfate en sulfite et soufre.

Il pourrait être intéressant de préciser les relations entre la réaction de F. Russell Bichowsky et celle que nous avons étudiée. Elles présentent en particulier ce point commun de reposer toutes deux sur les variations de solubilité du sulfite de calcium. Les observations que nous avons rapportées montrent que ces variations de solubilité sont complexes dans les solutions salines concentrées que constituent les bouillies sulfocalciques. D'après Valensi ([6]), la loi d'action de masse rapportée aux concentrations leur serait néanmoins applicable avec une approximation de 13 %. Or nous avons observé que la solubilité du sulfite de calcium dans des solutions de chlorure de calcium amenées au même pH, au lieu de diminuer de moitié quand la concentration moléculaire du chlorure passe de 1 à 2, ainsi que l'exigerait la loi d'action de masse rapportée aux concentrations, augmente légèrement, soit donc un écart de plus de 100 %. Quant aux calculs relatés par Valensi dans sa Note, nous ne sommes pas trop surpris qu'ils puissent être raccordés aux résultats de F. Russell Bichowsky, étant donnée, d'une part, l'analogie des ordres de grandeur des concentrations de décomposition que nous avons signalée ci-dessus, étant donné aussi que la formule de Hückel utilisée renferme une constante arbitraire, non calculable, qu'on ajuste au mieux pour représenter les expériences.

Tandis qu'il est à craindre que les calculs qui nous sont opposés ne puissent être trompeurs, le mécanisme que nous proposons s'accorde avec les faits expérimentaux que nous avons reconnus.

([5]) *Bull. Soc. Chim.*, **10**, 1943, p. 473.
([6]) *Bull. Soc. Chim.*, **12**, 1945, p. 642.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Photooxydation sur cycle pentagonal : photooxydiphénylisobenzofuran.* Note de MM. **Charles Dufraisse** et **Serge Ecary**, présentée par M. Marcel Delépine.

a. La théorie de l'union labile de l'oxygène au carbone donnée antérieurement [1] a pour caractéristique une addition 1.4 sur deux liaisons éthyléniques conjuguées. Dans les exemples connus (acènes : anthracène, naphtacène, etc.), le système conjugué fait partie d'un mésonoyau, mais on imagine qu'il pourrait appartenir aussi bien à tout autre cycle, hexagonal, pentagonal, etc., ou même à une chaîne linéaire. En fait, la structure diènique hexagonale paraît être un réceptacle bien adapté à la molécule d'oxygène, comme il ressort de l'existence de peroxydes *transannulaires* hexagonaux, relativement stables, comme l'ascaridole et les similaires, ou les peroxydes stéroïdes. Par contre l'incertitude règne sur le comportement des diènes pentacycliques.

R X R
I R.H
II R.ARYLE III
C_6H_5 O C_6H_5 IV
C_6H_5 O C_6H_5 V
C_6H_5 O O C_6H_5 VI
C_6H_5 O O C_6H_5 VII

Par ailleurs des différences considérables se manifestent entre l'oxygénation des acènes et celle des autres diènes, ainsi qu'entre les propriétés des peroxydes formés. Elles tiennent assurément à l'influence de la mésomérie qui s'exerce dans les acènes. Aussi avons-nous entrepris d'étudier l'oxygénation de dispositifs diéniques autres que ceux des mésonoyaux, mais en maintenant dans les nouvelles structures au moins l'essentiel de ce qui paraît favorable dans celle des acènes, c'est-à-dire un accolement benzénique au diène (III) (partie renforcée). C'est un dispositif orthoquinonique, on le trouve, par exemple, dans le squelette isobenzocyclopentadiénique (I), où X représente un élément quelconque, carboné ou non. Un aryle aux points d'attache de la molécule d'oxygène étant supposé propice à la réactivité [2], on a envisagé d'abord la formule (II).

b. Le nombre de corps décrits, appartenant à ce type est assez restreint.

---

(1) Ch. Dufraisse, *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 53, 1933, p. 837.

(2) Ch. Dufraisse et A. Etienne, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 280.

Ils comprennent : le diphénylisobenzofuran (V) ([3]), le dérivé sulfuré correspondant, ou diphénylisobenzothiofène ([4]), la phènecyclone (IV) ([5]). Les uns et les autres, comme les acènes, sont photooxydables au sens strict du terme, c'est-à-dire stables à l'air dans l'obscurité, mais les photooxydes n'ont pas été signalés jusqu'ici.

Pour le diphénylisobenzofuran (V), on avait déjà recherché le photooxyde dans des essais préliminaires ([6]), et aucun indice de sa présence n'avait été relevé. Il y avait là un point de doctrine assez important pour justifier de nouveaux essais.

Nous venons de constater que le photooxyde attendu se forme bien et sans doute avec de bons rendements, mais qu'il est extrêmement instable : à l'état cristallisé il explose brutalement à des températures qui n'atteignent pas 20°, et, en solution, il se transforme rapidement dès la température ordinaire en orthodibenzoylbenzène (VII); ceci explique que Guyot n'ait trouvé que ce terme final dans l'oxydation à la lumière du diphénylisobenzofuran.

Par analogie, nous attribuons au photooxyde la formule (VI). Pour l'obtenir il faut opérer prestement, ce qui fixe les conditions les meilleures. On expose par grand soleil, pendant 70 secondes et en agitant vivement, du diphénylisobenzofuran dans du sulfure de carbone, à raison de 2^g par litre. On évapore aussitôt sous vide, en laissant la température de la liqueur s'abaisser en dessous de 0°. Le photooxyde se dépose en beaux cristaux par amorçage spontané. La température d'explosion est aux environs de 18°; mais elle est plus élevée (jusqu'à 50°) quand l'opération à été défectueuse, parce que le peroxyde subsistant est dilué dans les produits de sa transformation. Les cristaux paraissent être stables pendant plusieurs heures à la température de la neige carbonique. La dilution retarde aussi l'altération, quoique moins que le froid; elle est cependant assez efficace pour qu'il n'y ait pas avantage à irradier les solutions diluées à —40° plutôt qu'à la température ordinaire, pourvu que ce soit pendant un temps très court.

La décomposition du photooxyde dégage peu d'un gaz formé surtout d'anhydride carbonique, avec une trace d'oxygène. Ce résultat apparente le nouveau photooxyde avec ceux de certains acènes, spécialement ceux qui sont dépourvus d'aryles sur les mésosommets, anthracène ou naphtacène. Il comporte cependant un certain imprévu, puisque l'oxygène est en excès d'un atome dans le photooxyde (VI) relativement au terme final de l'autoxydation, le dibenzoylbenzène (VII); la demi-molécule qui ne se dégage pas à l'état libre attaque le

---

([3]) A. Guyot et J. Catel, *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, 35, 1906, p. 1124. Divers dérivés de l'isobenzofuran ont été décrits par Guyot et surtout par Adams [U. S. P. 2. 325. 757 (1944)]; leur photooxydation n'a pas été étudiée.

([4]) Ch. Dufraisse et D. Daniel, *Soc. Chim.*, 5e série, 4, 1937, p. 2063.

([5]) W. Dilthey, *J. Prak. Ch.*, **151**, 1938, p. 97.

([6]) Ch. Dufraisse et L. Enderlin, *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 1229.

support carboné, d'où l'origine de l'anhydride carbonique. En fait la décomposition explosive donne notablement moins de la dicétone (VII) que la transformation lente dans un solvant, qui est intégrale : peut-être dans ce dernier cas l'atome d'oxygène part-il à l'état libre en s'unissant à un autre atome voisin de même origine. Ce dégagement, s'il a lieu, est trop faible pour être décelable en solution.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation et l'activation du nickel de Raney.* Note [1] de MM. **René Heilmann, Jacques-E. Dubois** et **Ladislas Beregi**, présentée par M. Marcel Delépine.

Au cours d'essais d'hydrogénation nous avions constaté que le nickel de Raney préparé, platiné et activé par la soude, selon les directives de Delépine et Horeau [2], était supérieur au catalyseur obtenu d'après celles de Lieber et Smith [3].

Les techniques de préparation proprement dites se résument ainsi : attaque à froid de l'alliage Al-Ni par la soude, puis chauffage, soit au bain-marie durant 30-60 minutes (Delépine et Horeau), soit à 115-120° durant 7 heures avec action d'une solution fraîche de soude à la quatrième heure [Adkins et Covert [4]]. Mais les modes d'introduction du promoteur diffèrent également : action d'une solution aqueuse d'un chlorosel de platine suivie d'un lavage de Ni (Delépine et Horeau), ou action de $PtCl_6H_2$ sans lavage (Lieber et Smith).

Or, ces derniers auteurs ayant été amenés, au cours d'une étude collective sur la nitroguanidine [5], à comparer les deux modes de platinage, conclurent à la supériorité de leur méthode, celle-ci ayant été toutefois appliquée exclusivement à un catalyseur préparé selon Adkins et Covert.

Si nos résultats paraissaient être en contradiction avec ceux des savants américains, cela pouvait tenir à la valeur active des catalyseurs en fonction des traitements successifs, identiques ou non, préalablement subis par ceux-ci. A cet effet, nous avons mesuré, en présence des catalyseurs envisagés, et à des stades déterminés de leur élaboration, la vitesse d'hydrogénation de récepteurs donnés. Parmi les cétones étudiées, nous avons choisi comme corps de référence la méthyléthylcétone, qui permettait des recoupements avec les travaux précités.

Les expériences ont été exécutées : (I) sans platinage; (II) avec platinage, et les résultats figurés sur le graphique ci-après.

I. *Attaque de l'alliage* Al-Ni (à 50 % Ni), *puis activation par la soude* (*sans platinage*). A. Catalyseurs préparés selon Delépine et Horeau d'une part

(1) Séance du 14 octobre 1946.

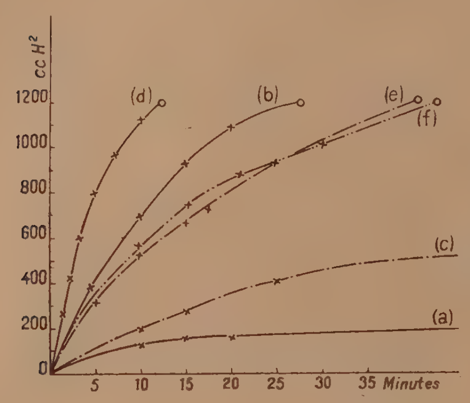
(2) *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 1301; **202**, 1936, p. 995; *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, **4**, 1937, p. 31.

(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 1936, p. 2170.

(4) *Ibid.*, **54**, 1932, p. 4116.

(5) J. R. Reasenberg, E. Lieber et G. B. L. Smith, *ibid.*, **61**, 1939, p. 384.

(courbe *a*), et selon Adkins et Covert (vitesse infime) d'autre part. — B. Mêmes catalyseurs activés par la soude : respectivement, courbes *b* et *c*.



a, Ni (Delépine-Horeau).
b, Ni (Delépine-Horeau) activé par Na OH.
c, Ni (Adkins-Covert) activé par Na OH.
d, Ni (Delépine-Horeau) + Pt (D-H) + Na OH.
e, Ni (Adkins-Covert) + Pt (L-S) + Na OH.
f, Ni-Co (R. Paul).

Ces courbes mettent en évidence que les catalyseurs Lieber-Smith sont bien moins actifs que ceux obtenus par la méthode Delépine-Horeau qui fait appel à un *chauffage plus modéré et plus rapide*.

II. *Comparaison des méthodes de platinage*. — Nous avons préparé une certaine quantité de nickel Delépine-Horeau dont une moitié fut platinée par leur méthode (D-H) et l'autre par celle (L-S) de Lieber-Smith. Des essais identiques furent effectués avec un catalyseur Adkins-Covert. Pour ces essais comparatifs, nous avons, en outre, activé tous les catalyseurs, platinés différemment, par la soude qui s'est toujours comportée comme un promoteur, contrairement à son action dans d'autres cas : nitrobenzène et *o*-nitrophénol par exemple. Les catalyseurs employés étaient fraîchement préparés; on en utilisait 5^g pour $0^{mol},05$ de cétone, 70^{cm^3} d'éthanol, $0^{cm^3},2$ de NaOH, 10 N. Les résultats figurent dans le tableau ci-dessous.

Préparation Ni.	Platinage.	Hydrogène absorbé (en cm³). 1 min.	2 min.	5 min.	10 min.
Delépine et Horeau	(D-H)	170	335	775	1175
	(L-S)	135	275	655	1110
Adkins et Covert	(D-H)	90	185	470	805
	(L-S)	75	145	315	510

Cette étude, tout en démontrant la supériorité du platinage Delépine Horeau, permet de conclure que l'influence du platine est fonction *des méthodes d'introduction de celui-ci et de l'activité propre du nickel Raney*. Les variations d'activité résultant de l'introduction du promoteur sont bien moins importantes que celles que nous avons vues au paragraphe I. Les courbes *d* et *e* correspondent respectivement aux procédés Delépine-Horeau complet et Lieber-Smith (Ni Adkins-Covert).

Sur un grand nombre d'autres composés à fonction carbonyle, la supériorité des catalyseurs Delépine-Horeau s'est également affirmée.

Cette conclusion reste valable si l'on compare ces catalyseurs à ceux obtenus à partir des alliages Al-Ni-Co ([6]). Un catalyseur préparé au moyen d'un tel alliage à 6,5 % Co (courbe *f*) a sensiblement la même activité qu'un nickel américain (courbe *e*).

L'opposition entre les résultats relatifs aux méthylcétones et à la nitroguanidine semblerait bien confirmer que si l'allure d'une hydrogénation dépend de l'activité du catalyseur, elle serait aussi liée à la nature du récepteur.

CHIMIE ORGANIQUE. — *A propos de la destruction d'un magnésien en milieu oxydant alcalin.* Note ([1]) de M. **Maurice Métayer**, présentée par M. Marcel Delépine.

On sait que l'action d'un halogénure d'alcoylmagnésium sur un aldéhyde aromatique, suivant la technique de Grignard, conduit à un alcool secondaire du type Ar—CHOH—R.

Pourtant il arrive, en certains cas, qu'on obtienne, à côté de l'alcool cherché, une quantité notable de la cétone correspondante, comme l'ont montré J. Marshall ([2]), puis J. Meisenheimer ([3]). Ils ont constaté que le rendement en cétone augmentait avec l'élévation de température ou l'excès d'aldéhyde.

Ayant eu l'occasion de faire un magnésien de ce type à partir d'un bromure d'éthyle légèrement coloré en brun, nous avons constaté que la proportion de cétone était notablement augmentée.

Nous avons naturellement pensé que le brome libre, qui teintait le bromure d'éthyle, devait avoir agi comme oxydant sur l'alcool attendu. Nous avons alors cherché, systématiquement, quelles pouvaient être les conditions d'action du brome, en milieu aqueux et surtout alcalin, l'influence de la température et celle de l'homogénisation correspondant à une agitation plus ou moins efficace.

Mode opératoire. — On fait agir dans les conditions normales (éther anhydre), des quantités équimoléculaires de bromure d'éthylmagnésium et de benzaldéhyde. On détruit le magnésien en milieu ammoniacal. L'aldéhyde en excès est éliminé sous forme de combinaison bisulfitique, puis l'on dose la fonction hydroxyle par acétylation pyridinée et la fonction cétone par oximation.

Un essai fait avec du bromure d'éthyle absolument pur nous donne 8 % en cétone et 79 % en alcool; un autre conduit de façon identique, mais dont le

([6]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1946, p. 208.

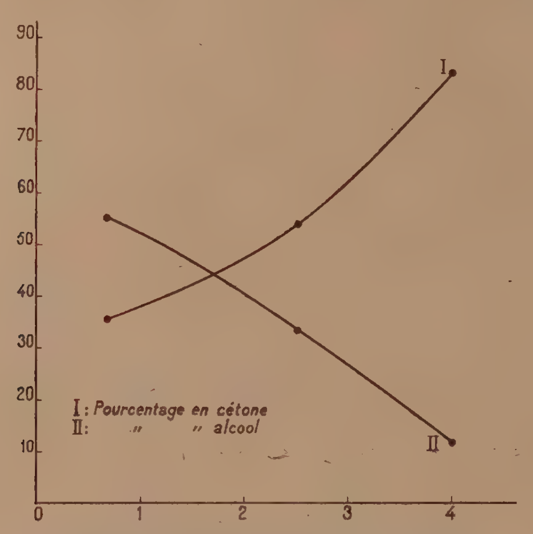
([1]) Séance du 21 octobre 1946.

([2]) *J. Chem. Soc.*, **107**, 1915, p. 509; **105**, 1914, p. 527.

([3]) *Ann. der Chem.*, **442**, 1923, p. 180; **446**, 1925, p. 76.

bromure d'éthyle avait été additionné de dix gouttes de brome, donna 18 % de cétone et 76 % d'alcool.

Dans un nouvel essai, après la condensation du bromure d'éthyle avec le



En abscisse : nombre de molécules d'hypobromite.
En ordonnée : pourcentage en alcool ou cétone.

benzaldéhyde qui donne théoriquement le composé $C_6H_5CH(OMgBr).C_2H_5$, nous avons ajouté une molécule de brome pour une du magnésien primitif. Après une heure, nous avons divisé la solution obtenue en deux parties égales. L'une, détruite en milieu sulfurique, donne 29,5 de cétone, l'autre, détruite en milieu ammoniacal, 44 %.

Ces résultats supposent qu'il y a superposition de deux réactions; la première qui produit l'alcool, la seconde qui oxyde l'alcool en cétone, l'agent d'oxydation étant l'hypobromite d'ammonium qui résulte de l'action du brome libre sur l'ammoniaque.

En effet, si l'on emploie un hypobromite plus stable, tel que l'hypobromite de sodium, qui permet de prolonger le temps de contact, on constate que l'action d'oxydation augmente avec le temps et la teneur en brome; si la soude est en grand excès, il se fait une résinification importante.

Des essais préliminaires nous ayant montré que le maximum d'oxydation était atteint au bout de 12 heures de contact, nous avons alors essayé, dans ces conditions, l'action de quantités croissantes d'hypobromite de sodium.

Hypobromite de Na (mol.)......	0,66	2,5	4	4 (excès de soude)
Alcool %....................	55	33	12	56
Cétone %....................	36	54	83	17

Les mêmes expériences, faites avec agitation mécanique, ont donné des teneurs en cétone sensiblement inférieures.

Des résultats analogues et concordants ont été obtenus, en remplaçant le bromure d'éthyle par celui de butyle normal et le benzaldéhyde par l'anisaldéhyde.

La réaction que nous venons de décrire permet le passage direct de l'aldéhyde Ar—CHO à la cétone Ar—CO—R avec des rendements intéressants. Elle n'avait pas encore été décrite, à notre connaissance.

Un exposé plus détaillé paraîtra dans un autre Recueil.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure de quelques acylarylaldoximes et sur une transposition des* N-*acylarylaldoximes en* O-*acylarylaldoximes*. Note [1] de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

On sait que les acétyloximes et les phénylcarbamyloximes du benzaldéhyde et de l'anisaldéhyde ont été considérées jusqu'ici par tous les savants [Hantzsch [2], Beckmann [3], Goldschmidt [4], etc.] pour des raisons d'ordre chimique (décomposition thermique, hydrolyse) comme des O-acylarylaldoximes possédant la structure (I)

(I) $Ar.CH{=}N.O.CO.R,$

(II) $Ar.CH{=}N(:O).CO.R$ (où $R = CH_3$, $NH.C_6H_5$).

Étant donnée l'importance de la constitution de ces acylarylaldoximes pour la théorie stéréochimique générale des oximes, d'après les travaux des savants précédents, il m'a paru intéressant d'étudier leur structure par des moyens physiques et chimiques différents de ceux utilisés jusqu'ici. C'est ainsi que l'examen spectral et l'étude du comportement chimique vis-à-vis du réactif de Grignard m'ont montré que la structure nitronique (II) s'accorde mieux avec les faits expérimentaux que la structure (I) admise jusqu'ici pour ces corps.

En effet, l'identité des spectres d'absorption des acétyloximes du benzaldéhyde (courbe 1) et de l'anisaldéhyde (courbe 2) avec les spectres des carbamyloximes du benzaldéhyde (courbe 3) et de l'anisaldéhyde (courbe 4), composés dont la structure nitronique (II) a été indubitablement établie spectralement et chimiquement, nous conduit à admettre la même structure nitronique (II) pour ces acétyloximes. De plus, en tenant compte des relations spectrales (dans l'ultraviolet moyen) entre les oximes et leurs dérivés N substitués [5], ainsi que des spectres d'absorption des phénylcarbamyloximes

---

(1) Séance du 21 octobre 1946.

(2) *Ber. d. chem. Ges.*, **24**, 1891, p. 37.

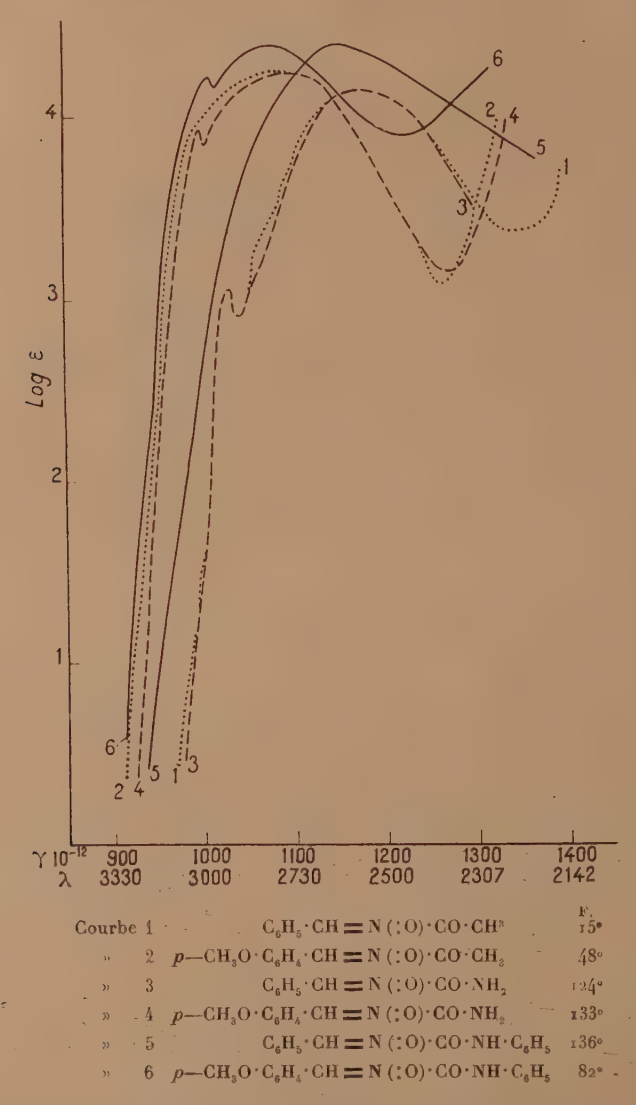
(3) *Ber. d. chem. Ges.*, **23**, 1892, p. 3321.

(4) *Ber. d. chem. Ges.*, **22**, 1891, p. 3109; *ibid.*, **23**, 1892, p. 2179.

(5) *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, **8**, 1941, p. 106.

du benzaldéhyde (courbe 5) et de l'anisaldéhyde (courbe 6), j'ai été amené à admettre également pour ces phénylcarbamyloximes la même structure nitronique (II).

D'autre part, j'ai montré ([6]) que lorsque, dans le cas des arylaldoximes



substituées, le réactif de Grignard peut s'additionner sur le groupe C=N, il se fixe *seulement* sur le groupe C=N de la forme nitronique de ces dérivés des oximes. Par suite, l'addition observée du réactif de Grignard sur certains

---

([6]) *Praktika de l'Académie d'Athènes*, **16**, 1941, p. 118.

phénylcarbamylarylaldoximes milite en faveur de la structure nitronique (II) de ces corps.

Il semble que la contradiction qui apparaît entre les conclusions auxquelles j'ai été conduit et celles qui ont été émises précédemment, peut aisément s'expliquer en admettant que, au cours des réactions (hydrolyse, décomposition thermique) observées par les savants précités ([2]), ([3]), ([4]), il se produit une transposition des N-acyloximes en O-acyloximes.

Soulignons que des transpositions analogues ont été observées dans le cas des N-benzyloximes des cétones aromatiques ([7]) et mixtes ([8]) au cours de leur hydrolyse.

Enfin, les faits précédents constatés pour les acyloximes du benzaldéhyde et de l'anisaldéhyde s'observent également pour les phénylcarbamyloximes d'autres corps carbonylés (acétone, acétophénone, etc.).

En résumé, j'ai montré que les acétyloximes et les phénylcarbamyloximes des aldéhydes benzoïque et anisique considérées jusqu'ici comme des O-acyloximes sont en réalité des N-acyloximes et que ces N-acyloximes se transposent facilement au cours de certaines réactions chimiques (hydrolyse, etc.) en O-acylarylaldoximes. Les conclusions émises concernant la structure des acétyloximes et phénylcarbamyloximes des aldéhydes benzoïque et anisique par les savants précités, lesquels n'ont pas envisagé une telle transposition, ne peuvent pas être retenues.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques propriétés du dibenzoylacétylène.* Note ([1]) de MM. **Georges Dupont** et **Jean Germain**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'un de nous ([2]) a donné une méthode permettant d'obtenir aisément le dibenzoylacétylène. L'intérêt que présente ce corps, en particulier pour les synthèses diéniques ([3]), nous a incités à l'étudier de plus près.

Action du dibenzoylacétylène sur le cyclopentadiène. — Nous avons précédemment montré que le dibenzoylacétylène réagit aisément sur l'isoprène et sur le diméthylbutadiène; nous avons jugé intéressant d'étudier son action sur le cyclopentadiène. La condensation se produit aisément à froid, en solution éthérée, et donne naissance, avec un rendement sensiblement quantitatif, au

---

([7]) Martynoff, *Ann. d. Chimie*, 2e série, 7, 1937, p. 470.
([8]) Grammaticakis, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 61.

([1]) Séance du 28 octobre 1946.
([2]) G. Dupont, *Bull. Soc. Chim.*, 15, 1914, p. 606; 41, 1927, p. 1167.
([3]) G. Dupont et C. Paquot, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 807.

dibenzoyl 2.3-bicyclo-[1.7.4] hexadiène-2.5 (I) suivant la réaction

$$CH_2 + \begin{matrix} C-CO-C_6H_5 \\ \| \\ C-CO-C_6H_5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} -CO-C_6H_5 \\ -CO-C_6H_5 \end{matrix} \quad (I)$$

Ce corps est un solide blanc, fondant à 142-143° et distillant, avec une légère décomposition, vers 250°/12mm. Il réagit sur l'hydrazine pour donner une pyridazine (II), cristaux incolores fondant à 202° :

$$\text{(II)}: C_6H_5,\ CH_2,\ N,\ N,\ C_6H_5 \qquad \text{(III)}: C_6H_5,\ CH_2,\ C{=}N{-}NH{-}CO{-}NH_2,\ {-}CO{-}C_6H_5 \qquad \text{(IV)}: C_6H_5{-}C,\ CH_2,\ N,\ N{-}CO{-}NH_2,\ COH{-}C_6H_5$$

Avec la semicarbazide, on obtient une monosemicarbazone incolore fondant à 102° pour laquelle, en raison de l'inactivité de la deuxième fonction cétonique, on doit préférer la formule tricyclique (IV) à la formule (III).

La constitution du composé (I) est, d'autre part, établie par les faits suivants : son indice de brome, déterminé au moyen du bromure de sulfate de pyridinium, a été trouvé égal à 115 (théorique 106). L'hydrogénation en présence de nickel de Raney conduit à un dérivé dihydrogéné, fondant à 132°,5, auquel on doit attribuer la formule (V), car l'oxydation permanganique le

$$\begin{matrix} CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} CO-C_6H_5 \\ CO-C_6H_5 \end{matrix} \ (V) \xrightarrow{\text{oxydation}} \begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix} + 2\,C_6H_5CO_2H$$

transforme en acide cyclopentane dicarbonique 1.3-*cis* (F 120°) et en acide benzoïque.

Semi-hydrogénation catalytique du dibenzoylacétylène. — Par hydrogénation ménagée du dibenzoylacétylène, en solution alcoolique, en présence de nickel de Raney, nous avons obtenu, avec un rendement de 50 % environ, le *cis-dibenzoyléthylène* (VI), cristaux jaune pâle F 130°-131°. Il s'agit bien de l'isomère *cis*, car il se combine rapidement à froid à l'hydrazine pour donner la diphénylpyridazine (VII) caractérisée par son point de fusion de 221° :

$$C_6H_5-CO-CH{=}CH-CO-C_6H_5 \ (VI) \xrightarrow{+NH_2-NH_2} C_6H_5-C\begin{matrix} CH{=}CH \\ N{-}N \end{matrix}C-C_6H_5 \ (VII)$$

Cette fixation en position *cis* paraît constituer une exception à la règle assez générale de la *trans*-addition de l'hydrogène sur les triples liaisons, mais peut s'expliquer par l'isomérisation aisée de la variété *trans*, tout d'abord formée, sous l'influence de la lumière ([4]).

L'hydrogénation poussée en présence du même catalyseur conduit au dibenzoyléthane, précédemment obtenu par l'un de nous à l'aide du noir de platine ([1]), mais ici, ce corps est accompagné de produits incristallisables résultant, soit du doublement de la molécule, soit de l'hydrogénation des fonctions cétoniques.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de l'action oxydante de l'hypobromite de sodium sur quelques alcools*. Note de M. **Jacques-J. Panouse**, présentée par M. Marcel Delépine.

Comme on le sait, l'hydrolyse d'un composé du type R-CHOR′(MgBr) donne normalement l'alcool secondaire correspondant R-CHOH-R′. Dans une Note récente, M. Métayer ([1]) a étudié cette réaction dans le cas où R représente un radical du type aromatique et a montré qu'en présence d'hypobromite de sodium, on obtenait une forte proportion de cétone Ar-CO-R′. Tout se passe comme si l'acool secondaire normalement attendu était oxydé au fur et à mesure par l'hypobromite. S'il en était ainsi, on devait pouvoir oxyder directement l'alcool lui-même en le soumettant dans les mêmes conditions à l'action de l'hypobromite.

Pour vérifier cette hypothèse et chercher jusqu'où elle était généralisable, nous avons étudié l'action de l'hypobromite sur des alcools variés. Après action de l'hypobromite, on dose la fonction carbonylique engendrée et l'on identifie les aldéhydes et les cétones formés.

Afin d'éviter des réactions secondaires possibles, nous nous sommes limité à l'étude de monoalcools sans doubles liaisons et sans aucun autre groupement fonctionnel. De même, nous avons éliminé les alcools acycliques possédant un groupe méthyle voisin de la fonction alcool (par exemple l'alcool éthylique, qui, sous l'action d'une solution d'hypobromite en milieu alcalin, donne du bromoforme et un formiate).

La technique utilisée est la suivante : on prépare, au moment de l'emploi, une solution d'hypobromite de sodium en versant du brome dans une lessive de soude à 30° Baumé en proportion telle que la réaction soit complète et qu'il ne reste à la fin ni excès de brome ni excès de soude. On opère à 0 degré pour éviter la formation de bromate. Puis on fait réagir à froid la solution ainsi

---

([4]) Conant et Lutz, *J. Am. Ch. Soc.*, 47, 1925, p. 881.

([1]) Voir ci-dessus page 739.

préparée sur l'alcool étudié. On utilise un large excès d'hypobromite (4 fois la quantité requise par l'équation théorique

$$R{-}CHOH{-}R' + BrONa = R{-}CO{-}R' + BrNa + OH_2).$$

On agite, et laisse en contact une nuit, on extrait alors à l'éther le contenu du ballon, puis la liqueur éthérée est lavée, séchée, et l'éther est chassé par distillation. Sur le résidu on dose la fonction carbonylée par la méthode de l'oximation ([2]), et, quand cela est possible, on en prépare la semicarbazone. On contrôle le produit par fusion mélangée.

Voici les principaux résultats obtenus :

1° En série acyclique, la réaction n'a pratiquement pas lieu (Pentanol-3 : 10 % de Pentanone-3. Alcool laurique : 0 % d'aldéhyde laurique).

2° En série aromatique; avec les alcools primaires, il faut examiner la réaction sous le double aspect : qualitatif et quantitatif.

Qualitativement, l'alcool benzylique est oxydé en aldéhyde benzoïque, et son homologue supérieur, l'alcool phényléthylique primaire, engendre de l'acétophénone. Il y a là un résultat inattendu.

Quantitativement, les rendements décroissent très rapidement quand la fonction alcool s'éloigne du noyau. De 32 % pour l'alcool benzylique, ils s'abaissent à 19 % pour l'alcool phényléthylique et à 3 % pour l'alcool phénylpropylique.

Avec les alcools secondaires, on obtient les cétones correspondantes; là aussi, plus la chaîne latérale est longue, plus les rendements sont faibles; en outre, les alcools secondaires s'oxydent plus facilement que les alcools primaires isomères : ainsi le phénylméthylcarbinol donne 37 % d'acétophénone et le phényléthylcarbinol 32 % de phényléthylcétone. D'autre part, la présence d'un noyau de chaque côté de la fonction alcool entrave l'oxydation. Ainsi, on a des rendements très faibles avec le benzhydrol (10 % de benzophénone) et presque nuls avec la désoxybenzoïne (3 %).

3° En série alicyclique, on constate la facilité d'oxydation du cyclohexanol, alcool nucléaire, qui a donné 24 % de cyclohexanone, alors que le tétrahydroionol, où la fonction alcool est plus éloignée du noyau, n'a pratiquement pas été oxydé (3 %).

4° Avec les alcools furylique et tétrahydrofurylique, il y a eu carbonisation et destruction.

5° Un essai sur un alcool tertiaire, le diméthylphénylcarbinol s'est révélé négatif : aucune semicarbazone ne s'est montrée décelable.

En résumé, nous avons pu établir qu'en traitant des alcools par une solution d'hypobromite de sodium, on pouvait obtenir des quantités assez importantes d'aldéhydes ou de cétones, surtout dans le cas d'alcools cycliques intranucléaires ou juxtanucléaires.

([2]) S. Sabetay, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1938, p. 1419.

En outre, nous avons montré que, par cette méthode, on pouvait parfois réaliser le passage direct d'un alcool primaire à la cétone en α correspondante, et ce fait peut contribuer à faire comprendre le mécanisme de l'oxydation des alcools.

Un exposé détaillé paraîtra dans un autre Recueil.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode générale de préparation des composés oxyazoïques. Action des dérivés nitrés sur les alcoyloxy-anilines.* Note de M. **Modeste Martynoff**, présentée par M. Marcel Delépine.

La chimie des colorants oxyazoïques doit son grand développement, en partie, à la méthode de préparation découverte par A. Kekulé, méthode qui consiste à copuler les sels de diazonium avec les phénols. Malheureusement ce procédé ne permet d'obtenir ni les *ortho*-oxyazoïques non substitués en position *para* par rapport au groupe phénolique, ni les *méta*-oxyazoïques. Aussi était-on réduit dans ces cas à des méthodes détournées plus ou moins difficiles à réaliser.

La présente Note a pour objet de décrire une méthode de préparation simple des oxyazoïques, qui peut être appliquée indifféremment aux trois groupes : *ortho*, *méta* et *para*.

La synthèse de quelques azocarbures de la série benzénique, par condensation des dérivés nitrés avec certaines anilines, avait déjà été signalée [1]. De mon côté, j'avais étendu cette méthode à la série naphtalénique en préparant les deux benzénazonaphtalènes par action du nitrobenzène sur les naphtylamines. A ma connaissance aucun essai n'avait encore été tenté pour appliquer cette réaction à la synthèse des oxyazoïques.

Il m'a donc semblé intéressant de voir si les alcoyloxy-anilines, telles que les anisidines ou les phénétidines, ne réagissaient pas d'une façon semblable pour donner des éthers d'oxyazoïques pouvant être hydrolysés en matières colorantes. L'expérience a pleinement confirmé ces vues et j'ai pu ainsi préparer avantageusement l'*ortho*- et le *méta*-oxyazobenzène en condensant, en présence de soude, le nitrobenzène, soit avec l'*ortho*-, soit avec la *méta*-anisidine et en hydrolysant, à l'aide de chlorure d'aluminium, les éther-oxydes obtenus.

Je décrirai ici particulièrement la préparation du *méta*-oxyazobenzène; celle de l'isomère *ortho* n'en diffère que par quelques détails.

On ajoute petit à petit, en agitant, 5 mol. de soude finement pulvérisée dans un mélange de 1 mol. de nitrobenzène et de 1,2 mol. de *m*-anisidine. Durant l'opération qui s'effectue en 30 minutes environ, la température est maintenue entre 170 et 175°. La réaction étant fortement exothermique, on doit prendre des

(1) D. R. P. n° 52839, Frdl., 1887-1890, p. 422; P. Jacobson, *Ber. d. chem. Ges.*, 28, 1895, p. 2541; P. Jacobson et W. Lischke, *Ann. der Chem.*, 303, 1898, p. 367.

précautions pour éviter tout échauffement excessif qui pourrait provoquer une carbonisation complète. L'introduction étant terminée, on maintient le mélange pendant 20 minutes à 180-185°. Après avoir laissé refroidir la masse épaisse, on la broie avec ClH dilué et on l'épuise au benzène. La solution benzénique filtrée, lavée à la soude et séchée abandonne par évaporation une huile rouge que l'on soumet à la distillation fractionnée sous pression réduite. La presque totalité de l'huile distille à 199-200° sous 18^{mm}. Par refroidissement le distillat se prend en une masse cristalline rouge orangé fondant à 33°. Le rendement est d'environ 55 % de la théorie. Le *m-méthoxyazobenzène* ainsi obtenu est identique à celui que P. Jacobson et F. Hönigsberger ([2]) préparèrent par désamination du *m*-méthoxy-*p*-amino-azobenzène. L'hydrolyse du dérivé méthoxylé en *m-oxyazobenzène* s'effectue à l'aide de $AlCl_3$ avec un rendement de 75 %. L'oxyazoïque est facilement purifié par cristallisation dans le cyclohexane, au sein duquel il se dépose en aiguilles jaune orangé fondant à 118°.

La condensation du nitrobenzène avec l'*o*-anisidine fournit de même le *o-méthoxyazobenzène* distillant à 192-195° sous 13^{mm} et cristallisant dans l'éther de pétrole en aiguilles orangées fondant à 41°. Le rendement est de 60 % de la théorie. Le produit est identique à celui obtenu par E. Bamberger ([3]) par action du nitrosobenzène sur l'*o*-anisidine. L'hydrolyse du dérivé méthoxylé en *o-oxyazobenzène* a été réalisée à l'aide de $AlCl_3$. On purifie l'oxyazoïque par cristallisation dans l'éther de pétrole. Aiguilles rouge orangé fondant à 83°.

Je signalerai accessoirement que l'action du nitrobenzène sur l'α-naphtylamine, en présence de soude, conduit avec un rendement de 42 % au 1-*benzènazonaphtalène*. Cet azocarbure distille avec une légère décomposition vers 250° sous 25^{mm} et se dépose dans un mélange d'alcool et d'éther en cristaux de couleur rouille fondant à 69°. Il est curieux de constater que son aspect diffère totalement de celui du produit rouge foncé obtenu par désamination de la 1-benzènazonaphtylamine-(4) ([4]). Il s'agit sans doute d'un cas de stéréo-isomérie.

Enfin la β-naphtylamine se condense avec le nitrobenzène, en présence de soude, en donnant naissance, avec un rendement de 45 %, au 2-*benzènazonaphtalène*. Cet azocarbure cristallise dans l'alcool en aiguilles de couleur rouille fondant à 84°, identiques à celles que H. T. Bucherer et M. Rauch ([5]) isolèrent, parmi d'autres produits, en condensant le 2-naphtol-1-sulfonate de sodium avec la phénylhydrazine en présence du bisulfite de sodium.

Le mécanisme exact de la réaction entre un dérivé nitré et une amine reste encore à élucider. On peut admettre soit une oxydo-réduction réciproque

---

([2]) *Ber. d. chem. Ges.*, **36**, 1903, p. 4093

([3]) *Ber. d. chem. Ges.*, **33**, 1900, p. 3190.

([4]) R. Nietzki et R. Zehnter, *Ber. d. chem. Ges.*, **26**, 1893, p. 143.

([5]) *J. f. pr. Chem.*, **132**, 1931, (2), p. 227.

donnant naissance, en premier lieu, au nitrosobenzène qui s'unirait ensuite à l'amine pour former l'azoïque, soit une condensation directe des deux réactifs conduisant à un azoxy-dérivé instable. Il est possible que les deux mécanismes jouent simultanément.

En résumé, j'ai montré que la condensation du nitrobenzène avec les alcoyloxy-anilines, en présence de soude, donne naissance aux alcoyléthers des oxyazoïques pouvant être aisément hydrolysés en colorants correspondants. Les naphtylamines fournissent dans les mêmes conditions les benzènazonaphtalènes.

Des essais sont en cours afin d'étendre la nouvelle méthode à la synthèse des matières colorantes aminoazoïques.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Comparaison des résultats obtenus par la méthode du pouvoir d'émanation et par la méthode thermomagnétique sur les modifications de structure de l'oxyde de fer* Fe_2O_3. Note de M[me] **Arlette Hée**, présentée par M. Charles Maurain.

Pour étudier les états chimiques et allotropiques des *oxydes de fer*, diverses méthodes d'analyse physiques ont été utilisées. En particulier, G. Chaudron et ses élèves ont fait de nombreuses recherches sur ces corps par l'analyse thermique, par la méthode thermique dilatométrique et par la méthode thermomagnétique. Récemment, R. Chevallier ([1]) et E. Thellier ([2]) ont fait paraître des résultats nouveaux sur ce même sujet. Par ailleurs, des études ont été faites sur ces oxydes par la méthode du pouvoir d'émanation, méthode basée sur les expériences de Rutherford ([3]). Celui-ci examina la variation avec la température de la quantité d'émanation qui s'échappe d'une préparation d'oxyde de thorium. O. Hahn ([4]) eut, le premier, l'idée d'utiliser la variation du pouvoir d'émanation avec la température, comme moyen d'investigation sur la structure des substances solides. De nombreux corps furent examinés par lui ou ses élèves. En particulier, un premier Mémoire parut en 1945 ([5]) sur le Fe_2O_3. Depuis, d'autres Mémoires, dont la bibliographie paraîtra dans une publication plus détaillée, apportent des renseignement précieux sur les modifications de structure de ce corps sous l'action de la chaleur.

Il m'a paru utile de faire un *rapprochement* entre les résultats obtenus par cette dernière méthode et par la méthode thermomagnétique, rapprochement qui, à ma connaissance, n'a pas encore été fait et qui conduit à une constatation intéressante.

([1]) *Annales de Physique*, **18**, 1943, pp. 258-288.

([2]) M[lle] J. Roquet et E. Thellier, *Comptes rendus*, **222**, 1946, pp. 1288-1290.

([3]) *Phys. Zeits.*, 1901.

([4]) O. Hahn et O. Muller, *Z. Elektrochem.*, **29**, 1923, pp. 189-220.

([5]) O. Hahn et V. Senftner, *Zeits. Physik. Chem.*, (A), **170** 1934, pp. 191-211.

Les courbes de variation du pouvoir d'émanation avec la température présentent des irrégularités en rapport avec les changements dans la structure du milieu pulvérulent. Ces phénomènes ne sont pas tous faciles à expliquer. A la suite des travaux de O. Hahn sur le Fe_2O_3, L. G. Cook [6], en opérant par recuits successifs à des températures croissantes, a obtenu des tracés simples avec un seul point d'inflexion. S. Flügge et K. E. Zimens [7], appliquant leur théorie sur le pouvoir d'émanation à ces derniers résultats expérimentaux, ont déterminé une température privilégiée : $t = 960°$ K. Cette température ressort de l'étude du diagramme logarithmique des constantes de diffusion des atomes d'émanation, à diverses températures; elle pourrait être en relation avec le phénomène d'auto-diffusion des atomes eux-mêmes du sesquioxyde de fer. Ce que l'on peut dire, d'une façon certaine, c'est qu'à partir de cette température, la diffusion des atomes d'émanation se fait intensivement.

Or, cette température coïncide avec le point de Curie de Fe_2O_3, $t = 948°$ K. [H. Forestier [8]].

Une constatation analogue peut être faite sur une courbe obtenue par K. E. Zimens en utilisant son appareil automatique pour la mesure du pouvoir d'émanation de la magnétite, Fe_3O_4, chauffée dans un courant d'oxygène. Trois maxima se manifestent, un premier à 400° qui ne concerne pas la question étudiée, et deux autres à 550° C. et 670° C., températures voisines des points de Curie de la magnétite et du sesquioxyde de fer.

Il est, peut-être, prématuré d'essayer d'expliquer ces coïncidences avant de faire des vérifications expérimentales sur d'autres corps. Notons, cependant, qu'une courbe de variation du pouvoir d'émanation de la silice amorphe dans un courant d'azote présente, tout au moins jusqu'à 1400°, un aspect totalement différent des courbes qui caractérisent les corps nommés précédemment, dont l'un est ferromagnétique et dont l'autre possède presque toutes les propriétés des ferromagnétiques.

Nous savons déjà que, si au point de Curie les rayons X ne rendent pas compte d'une variation de la constante réticulaire, certaines propriétés physiques des corps ferromagnétiques sont modifiées, telles le coefficient de dilatation, la chaleur spécifique, la résistance électrique. *Nous pouvons ajouter que dans le* Fe_2O_3 *et le* Fe_3O_4 *chauffés au voisinage du point de Curie, la diffusion des atomes d'émanation croît d'une façon importante.* Cette dernière constatation se trouve être en rapport étroit avec les anomalies positives d'activation du pouvoir catalyseur de divers ferrites signalées par R. Lille [9], lorsque ces ferrites sont portés à des températures voisines de leur point de Curie.

---

(6) *Zeits. Physik. Chem.*, (B), **42**, 1939, pp. 221-239.
(7) *Zeits. Physik. Chem.*, (B), **42**, 1939, pp. 179-220.
(8) *Annales de Chimie*, **9**, 1928, pp. 316 401.
(9) *Thèse*, Strasbourg. 1943.

L'accroissement considérable du pouvoir d'émanation au voisinage des points de Curie de la magnétite et du sesquioxyde de fer est-il un phénomène lié directement au champ moléculaire, ou est-il en rapport avec des contractions et des déformations dues à la disparition d'orientation dans les domaines élémentaires de Weiss ? Il reste là un problème à résoudre.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Altérations du chimisme des étamines du* Lychnis dioïca *par l'*Ustilago antherarum. Note [1] de M[me] **Cécile Sosa-Bourdouil**, présentée par M. Louis Blaringhem.

On sait que les anthères du *Lychnis dioïca* L. sont parfois remplies par les spores d'un champignon parasite : l'*Ustilago antherarum* Tul. Deux sortes de fleurs peuvent avoir leurs anthères envahies par ce champignon : les fleurs mâles et les fleurs en apparence hermaphrodites. Ces dernières appartiennent en réalité, comme l'a montré Magnin [2], à des plantes femelles dont les étamines se sont développées sous l'influence du parasite.

Nous nous sommes proposé l'examen comparatif du métabolisme des fleurs, saines ou parasitées. Malgré la petite quantité de matériel dont nous disposions, nous avons pu effectuer, d'une part, des dosages d'azote, d'autre part, quelques essais sur l'activité catalytique des anthères. Les analyses sont faites sur des échantillons dont nous déterminons par ailleurs la teneur en eau.

I. Si l'on considère le poids d'une étamine fraîche sur le point de libérer le pollen, il est en moyenne de $0^{mg},45$ (au mois de mai) pour la fleur saine. A la même époque, ce poids est très variable pour les étamines parasitées; nous trouvons en moyenne sur 50 étamines $1^{mg},15$ pour la plante mâle. Dans une des récoltes la teneur en eau a été de 68 % et 67 % respectivement. La masse des deux anthères d'une étamine parasitée est 2,5 fois environ supérieure à celle trouvée pour les étamines saines. Cette différence affecte principalement la matière organique édifiée par le parasite aux dépens de l'hôte. La teneur en azote est par contre inférieure chez les étamines parasitées (3,2 % de matière sèche) relativement aux mêmes organes sains (5,9 %). La présence soit de pollen, soit des spores du champignon, qui constituent la plus grande masse de l'étamine, modifie profondément l'équilibre chimique de la matière organisée construite à partir des matériaux fournis par le *Lychnis*. Nous calculons la quantité d'azote mise en œuvre dans les deux cas par rapport à une étamine :

	Poids sec.	N.
Anthères saines	$0^{mg},14$	$0^{mg},008$
Anthères parasitées	$0^{mg},35$	$0^{mg},011$

(1) Séance du 28 octobre 1946.

(2) *Recherches sur le polymorphisme floral, la sexualité et l'hermaphrodisme parasitaire du* Lychnis Vespertina *Sbtp.*, Lyon, 1889, 32 p.

Donc, si l'équilibre azoté des anthères parasitées est dans le sens d'une proportion plus faible d'azote par rapport à la normale, par contre, la quantité d'azote mise en œuvre y est nettement supérieure à celle de l'étamine saine. Ce dernier fait, comme le confirme le dosage de l'azote protidique, est évidemment en corrélation avec le supplément de matière organique construite. Les rapports des teneurs en N entre l'étamine parasitée et l'étamine saine sont de 0,54 environ; les rapports des quantités passent à 1,4.

Nous avons effectué également des analyses sur les anthères des fleurs hermaphrodites en apparence, quoique appartenant à des pieds femelles. Ici, le poids d'une étamine parasitée est en général plus faible que celui du même organe prélevé sur les plantes mâles (en moyenne $0^{mg},8$ contre $1^{mg},1$). Par une sorte de balancement organique, il paraît que le développement de l'ovaire, luimême gêné par celui des étamines, gêne à son tour le développement massif des spores. Quant à la teneur en azote, nous trouvons des chiffres voisins de ceux des plantes mâles parasitées (3,5 à 3,9 %).

II. Les différences constatées affectent non seulement les proportions des matériaux, mais aussi l'activité des biocatalyseurs de l'étamine.

Nous avons mesuré l'activité phosphatasique des étamines broyées sur le β-glycérophosphate de sodium. En faisant agir $0^{g},1$ d'anthères fraîches sur 5^{cm^3} à 1 % de glycérophosphate à 34°, nous observons au bout du même temps une hydrolyse de 31 % avec les organes sains, de 10 % seulement avec les organes parasités.

Par ailleurs nous avons mesuré le pouvoir oxydant des étamines sur l'acide ascorbique suivant notre technique précédemment décrite : action au bout de dix minutes à 20° de $0^{g},2$ d'organe broyé sur 4^{cm^3} d'une solution d'acide ascorbique à $500^{\gamma}/cm^3$ protégée par 0,025 % d'acide métaphosphorique. Nous trouvons 62 % d'acide ascorbique oxydé pour les anthères parasitées contre 20 % seulement pour les anthères saines. Donc, d'un côté, activité plus faible en ce qui concerne l'hydrolyse du glycérophosphate, d'un autre côté, activité plus forte quant au pouvoir oxydant sur l'acide ascorbique chez les étamines parasitées.

En résumé, nous avons mis en évidence quelques différences biochimiques entre les anthères saines et les anthères parasitées du *Lychnis dioïca*. Ces faits sont en rapport avec l'équilibre chimique spécifique de chacun des deux contenus : pollen du *Lychnis*, spores de l'*Ustilago*. De plus, les étamines parasitées offrent un excédent de synthèse organique en rapport avec l'effet du parasite sur l'hôte.

HYSTOPHYSIOLOGIE. — *Sur les ganglions nerveux sympathiques de la rétine humaine.* Note [1] de M. **Jacques Mawas**, présentée par M. Justin Jolly.

Nous avons signalé et décrit dans une précédente Note [2] la présence dans la rétine de l'Homme et de quelques mammifères, de cellules de signification sympathique pourvues de longues fibres épaisses. Ces dernières se trouvent dans la couche la plus profonde de la membrane visuelle, celle dite couche des fibres optiques. Elles ont passé inaperçues de nombreux auteurs qui ont étudié la rétine par les méthodes neuro-fibrillaires ou par le bleu de méthylène. Elles sont cependant relativement énormes, quélques-unes géantes, comparativement aux cellules multipolaires de la couche ganglionnaire proprement dite, dont elles diffèrent à la fois par leur aspect et par leurs rapports. Comme nous l'avons déjà dit, on ne peut les bien voir que sur les rétines fixées, étalées et colorées à plat.

Nous nous sommes demandé s'il n'existait pas à côté de cet ensemble de cellules disséminées à la surface de la rétine d'autres formations de même nature condensées en ganglions. Nous avions émis l'hypothèse de l'origine de ces cellules dans le ganglion caverneux et leur acheminement vers l'intérieur de l'œil dans l'adventice des artères ophtalmique et centrale de la rétine. Nous avons en conséquence porté nos recherches autour de la papille, du nerf optique, là où l'artère centrale pénètre dans l'œil pour s'y diviser et là où un système de régulation autonome semble désirable, ou tout au moins dont la présence semble logique. Nous avons eu la chance de trouver autour de la papille des microganglions au nombre de quatre ou cinq. Peut-être sont-ils plus nombreux. Une étude systématique sur coupes sériées donnera seule le nombre exact et la densité de ce système, encore qu'il doit exister comme toujours dans de pareils cas d'importantes variations individuelles.

Comme il est difficile d'étaler convenablement la région péripapillaire de la rétine sans la déchiqueter, en la séparant du nerf optique, il est indispensable pour l'étude de ces microganglions d'avoir recours à des coupes transversales ou tangentielles allant de l'anneau scléral au corps vitré. L'imprégnation se fera sur coupes par une quelconque des méthodes neuro-fibrillaires.

Voyons maintenant comment se présentent ces ganglions sur les coupes dont nous venons de parler. On les rencontre soit dans la zone où les fibres du nerf optique se condensent en faisceaux volumineux pour traverser la lame criblée et, dans ce cas, ils sont en plein au milieu des fibres dans les intervalles interfasciculaires; soit plus loin, à la périphérie, faisant légèrement saillie dans le corps vitré. Ces ganglions sont dépourvus de capsule. Ils sont formés par des

---

(1) Séance du 21 octobre 1946.

(2) *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 691.

cellules uni- ou bipolaires dont le nombre varie de dix à vingt. Le corps cellulaire est arrondi ou ovalaire, le protoplasma d'aspect homogène entoure un noyau arrondi, parfaitement délimité. Le cône d'émergence du cylindre-axe est parfois plus foncé que le reste du protoplasma. Quoique plus petites que celles que nous avons décrites précédemment, elles semblent de même nature. Ces cellules dont une étude ultérieure donnera les caractéristiques cytologiques, de même que les connexions avec les vaisseaux et les autres éléments rétiniens, constituent par leur réunion de véritables microganglions intra-mureaux. Elles donnent enfin naissance à des fibres très fines, nues, rectilignes, sans nodosité ni enveloppe, ni noyau de Schwann; ces fibres, après leur sortie du ganglion, suivent pendant un certain temps le trajet rétinien des fibres du nerf optique.

Il existe donc dans la rétine deux catégories d'éléments nerveux dont la nature sympathique nous apparaît comme certaine :

1° des cellules disséminées et leurs fibres;

2° des micro-ganglions composés chacun par plusieurs cellules réunies en amas, celles-ci plus petites que les précédentes.

Ces formations sympathiques intra-rétiniennes sont indépendantes de ce que nous avons appelé dans des publications déjà anciennes (3) le *plexus orbito-oculaire*, plexus dominé en grande partie par le ganglion ophtalmique et dont les cellules pénètrent dans l'œil en même temps que les nerfs et les vaisseaux ciliaires. Le *plexus orbito-oculaire* se ramifie et se termine dans la sclérotique et la cornée d'une part, dans la choroïde, le corps ciliaire et l'iris d'autre part. Ce que nous proposons de nommer le *plexus rétinien*, et qui comprend les éléments que nous venons de découvrir, est exclusivement réservé à la membrane visuelle.

Si l'origine, les connexions et les ramifications du premier système sont bien connues, de même que son rôle physiologique, il n'en est pas de même du second, au sujet duquel nous ne pouvons formuler que des hypothèses.

En admettant, comme nous l'avons fait dans notre précédente Note, que les cellules sympathiques disséminées constituent un *système viscéro-sensitif rétinien* en connexion avec le ganglion caverneux et le rameau carotidien du ganglion cervical supérieur, nous devons nous demander quel peut être le rôle de ce système. Comme partout ailleurs il doit jouer ici un rôle régulateur de la nutrition et du métabolisme, comme nous le verrons lorsque nous étudierons l'innervation des vaisseaux rétiniens. De plus, nous pensons qu'il a deux autres fonctions tout aussi importantes, un mécanisme régulateur de la pression artérielle rétinienne et un mécanisme enregistreur des variations de la pression intra-oculaire et des modifications physico-chimiques des milieux intra-oculaires.

---

(3) J. Mawas, *Soc. Opht.*, Paris, 1936, pp. 89, 170 et 172; *Assoc. Anatomistes*, Milan, septembre 1936.

PHARMACODYNAMIE. — *Contribution à l'étude pharmacodynamique du carvacrol et de ses éthers.* Note (1) de MM. **Georges Andrieu, Fernand Caujolle, Claude Franck** et **Louis Girard.**

Par condensation au bain-marie, en milieu alcoolique, du carvacrolate de sodium avec les sulfates de méthyle et d'éthyle ou le bromure de N propyle, nous avons obtenu les éthers correspondants du carvacrol; les produits bruts de condensation, privés par distillation de l'alcool et de l'excès du dérivé alcoylé, ont été étendus d'eau et épuisés à l'éther de pétrole. Après décantation, la couche éthérée a été lavée soigneusement à la soude aqueuse à 5 %, puis à l'eau; ensuite l'éther de pétrole fut éliminé par distillation à la pression ordinaire et le résidu fractionné sous vide. Les produits très purs utilisés répondent aux constantes suivantes :

	Point d'ébullition.	Densité à 15°.	n_D à 20°.
Carvacrol	236°/$_{760mm}$	0,9793	1,5222
Éther méthylique	84-86°/$_{5mm}$	0,9470	1,5080
Éther éthylique	92°/$_{4mm}$	0,9226	1,4954
Éther N propylique	110-112°/$_{10mm}$	0,9132	1,4938

1° Doses léthales. — La toxicité des éthers de carvacryle a été étudiée chez le Chien anesthésié au chloralose par perfusion intraveineuse lente, poursuivie jusqu'à la mort constatée par l'enregistrement graphique de l'arrêt des battements cardiaques. Nous avions au préalable déterminé par la même méthode la toxicité du carvacrol (2). La durée des perfusions a été dans tous les cas compris entre 25 et 30 minutes.

Six expériences ont été réalisées pour le carvacrol et chacun de ses éthers; le tableau ci-dessous indique les résultats obtenus.

	Doses léthales en gramme/kilogramme	
	limites.	moyenne.
Carvacrol	0,19–0,49	0,32
Méthylcarvacrol	0,45–1,90	0,96
Éthylcarvacrol	0,38–1,21	0,71
N-propylcarvacrol	1,10–1,64	0,93

Par voie intrapéritonéale chez le Cobaye, la dose léthale suivant la formule de Kärber et la dose léthale 50 selon Trévan s'élèvent pour les éthers éthylique et N-propylique aux valeurs ci-dessous (essais pratiqués sur 72 cobayes pour chaque éther).

	Formule de Kärber.	Dose léthale 50 de Trévan.
Éthylcarvacrol	0,83	0,86
N-propylcarvacrol	1,25	1,25

(1) Séance du 28 octobre 1946.

(2) Caujolle et Franck, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 26, 1944, p. 334.

Les toxicités de ces deux éthers pour le Chien et le Cobaye ont une bonne concordance.

2° Effets pharmacodynamiques chez le Chien. — *a. Effets sur la pression sanguine.* — Le carvacrol et ses éthers, administrés par voie intraveineuse, déterminent chez le Chien une chute de la pression sanguine progressive et assez rapide dans le cas du carvacrol, plus lente et par paliers successifs dans le cas des éthers.

b. Effets sur les mouvements respiratoires. — Le carvacrol détermine très rapidement une apnée de quelques secondes au terme de laquelle la respiration se rétablit selon un rythme accéléré pour s'arrêter définitivement après une courte période de ralentissement léger. Dans le cas des éthers, l'apnée initiale est inconstante; qu'elle se soit ou non produite, les mouvements respiratoires présentent une augmentation de leur fréquence et de leur amplitude, avec rythme particulier rappelant celui de Cheyne-Stockes.

c. Effets sur le système nerveux. — La perfusion du carvacrol et des éthers de carvacryle ne déclenche chez le Chien ni crise de convulsion, ni convulsions isolées.

3° Activité bactéricide. — Suivant des techniques déjà exposées en rapportant nos recherches dans la série du thymol ([3]), l'étude de l'activité bactéricide du carvacrol et de ses éthers nous a conduits aux résultats suivants :

Pouvoir bactéricide (en grammes par 10^{cm^3} de bouillon nutritif).

	Staphyl. doré.	Proteus vulgaris.	B. d'Eberth.	B. dysentérique type Flexner.	Strepto-hémolytique.	B. diphtérique.	B. paratuberc. type Milde Moeller.	B. subtilis.
Carvacrol	0,001	0,001	0,001	0,0001	0,0005	0,002	0,01	0,005
Éther méthylique	0,005	0,02	0,02	0,05	0,001	0,02	0,0075	0,05
» éthylique	0,01	0,02	0,05	0,05	0,05	0,01	0,01	0,05
» N propylique	0,10	0,05	0,05	0,10	0,075	0,05	0,01	0,10

Les vitesses d'action bactéricide des éthers de carvacryle et des éthers homologues de thymyle sont du même ordre.

On observe ainsi que l'éthérification de l'oxydryle phénolique du carvacrol diminue, mais n'abolit pas le pouvoir microbicide; cette conclusion est identique à celle déjà signalée avec le thymol et ses éthers ([4]).

([3]) Andrieu, Caujolle et Franck, *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 109.

([4]) Caujolle, Franck et Girard, *Ibid.*, **218**, 1944, p. 571.

PHARMACODYNAMIE. — *Mise en évidence, sur les vaisseaux de la patte du Chien, de l'action sympathicosthénique de l'ibogaïne.* Note de M. **Raymond-Hamet**, transmise par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons montré précédemment ([1]) que l'ibogaïne, alcaloïde principal d'une drogue défatigante africaine, le *Tabernanthe Iboga* H. Baillon, possède le pouvoir de rendre le système nerveux symphatique plus sensible à ses excitants naturels et artificiels, c'est-à-dire est doué de cette activité que nous avons désignée sous le nom de sympathicosthénique.

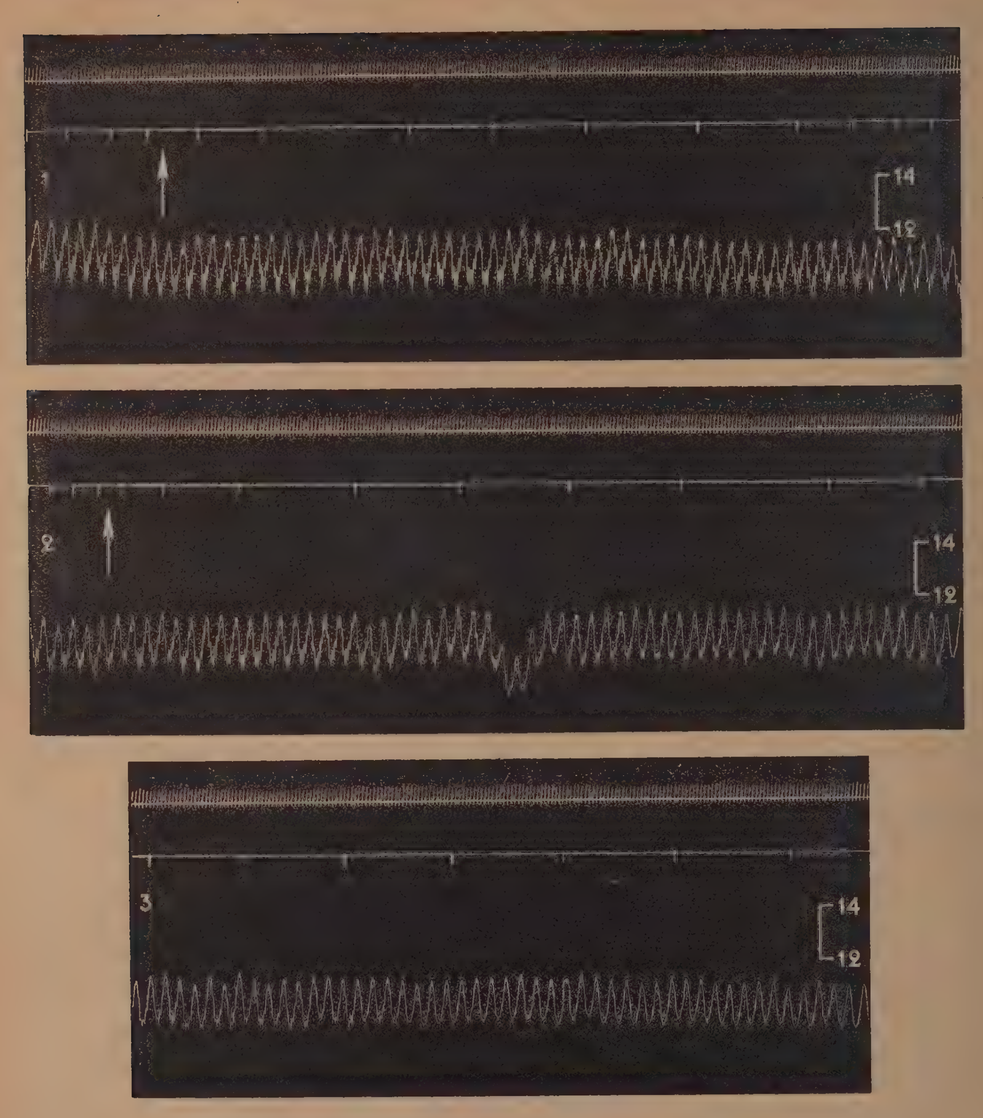
Si l'on admet qu'à l'inverse des substances auxquelles cette activité appartient, celles qui possèdent un pouvoir sympathicolytique diminuent la sensibilité de ce même système nerveux sympathique, on peut considérer celles-ci comme de véritables antagonistes physiologiques de celles-là.

La méthode de Schilf adaptée par nous aux recherches pharmacologiques nous a déjà permis de nous assurer ([2]) que l'activité sympathicolytique vasculaire s'exerce à la périphérie puisque, quand on a soumis les vaisseaux d'une patte à l'action d'une substance offrant cette activité, l'injection d'adrénaline dans l'artère fémorale de cette patte augmente l'écoulement sanguin de la veine fémorale correspondante, alors que, initialement, elle la diminuait fortement.

Grâce à cette méthode, nous avons pu constater, d'une part que l'influence des sympathicosthéniques sur les effets vasculaires de l'adrénaline est inverse de celle des sympathicolytiques, d'autre part que, comme celle desdits sympathicolytiques, elle s'exerce à la périphérie. On en trouvera les preuves dans le tracé ci-après.

Au début de l'expérience (*fig.* 1) l'injection dans une ramification de l'artère fémorale d'une dose de bitartrate d'adrénaline correspondant à $0^{mg},01$ de base et dissoute dans 1^{cm^3} de soluté physiologique de chlorure de sodium, avait entraîné une diminution de l'écoulement sanguin de la veine fémorale correspondante qui avait duré un peu moins de 4 minutes et s'était montré à son maximum d'à peu près 3 fois (exactement 2,82). Quand on eût fait pénétrer dans les veines de la patte soumise à l'expérience, d'abord 4^{mg} puis 40^{mg} de chlorhydrate d'ibogaïne, l'injection de la même dose d'adrénaline qu'auparavant entraîna une réduction de l'écoulement de la veine fémorale qui à son maximum fut de plus de 6 fois (exactement 6,22) et qui, 12 minutes 1/2 après l'injection d'adrénaline, était encore de près de 5 fois (exactement 4,88).

([1]) *C. R. Soc. Biol.*, **133**, 1940, p. 426.
([2]) *C. R. Soc. Biol.*, **108**, 1931, p. 963; **113**, 1933, p. 1472.



Expérience du 30 *juin* 1942. — Chienne de 11^{kg},500, anesthésiée par le chloralose (12^{cg} par kg), bivagotomisée au cou, soumise à la respiration artificielle et ayant reçu, pour rendre son sang incoagulable une injection intraveineuse de $1\,15^{mg}$ de polyanitholsulfonate de sodium. — En 1, 2 et 3 : 1re ligne : temps en secondes. 2e ligne : variations de l'écoulement de la veine fémorale de la patte postérieure gauche enregistrées au moyen d'un compteur de débit du type Condon. 3e ligne : modifications de la pression carotidienne enregistrées par le manomètre à mercure. Aux points marqués par la flèche on a injecté dans une ramification de l'artère fémorale une dose de bitartrate d'adrénaline pure de Höchst correspondant à 0^{mg},01 de base et dissoute dans 1^{cm^3} de soluté physiologique de chlorure de sodium. Entre 1 et 2, l'animal a reçu, dans la même ramification de l'artère fémorale 4^{mg} de chlorhydrate d'ibogaïne dissous dans 2^{cm^3} de soluté physiologique de chlorure de sodium puis 40^{mg} du même chlorhydrate en solution dans 2^{cm^3} du susdit soluté. Entre la fin de 2 et le début de 3, on a laissé s'écouler 5 minutes. Tracés réduits de 1/4.

BIOLOGIE. — *Titrage biologique de la thyroxine et de l'activité thyroxinienne des protéines iodées par dosage de la créatine urinaire.* Note [1] de Mme **Simone Blaizot-Guénot** et M. **Jean Blaizot**, présentée par M. Robert Courrier.

La littérature fournit de nombreuses indications relatives à l'action créatinurique de la thyroxine. Mais il ne semble pas que l'aspect quantitatif de cette question ait été jusqu'ici envisagé. Il nous a paru intéressant de l'étudier expérimentalement en recherchant dans quelle mesure la créatinurie pourrait prendre place parmi les méthodes de dosage biologique de la thyroxine. Dans une précédente publication [2], nous avons déjà signalé l'existence d'un seuil d'action de la thyroxine sur la créatinurie. Il nous apparaît utile d'apporter aujourd'hui quelques détails complémentaires et de préciser les conditions d'une méthode de dosage.

Nos essais ont porté sur des rats mâles adultes, maintenus à température constante (25°) et recevant un régime synthétique ainsi composé : caséine 30, fécule 50, sucre 15, huile 6, mélange salin 4, extrait de levure 5, eau 200, vitamines A et D sous forme concentrée. Ces conditions sont des plus importantes pour la validité des résultats et pour permettre de les reproduire. Elles éliminent les créatinuries « accessoires » : créatinurie périodique de la femelle et physiologique du jeune, créatinurie des basses températures (hormones du froid), créatinurie d'origine alimentaire, provoquée soit par ingestion de créatine, soit par carence vitaminique (Jacquot). Nous avons dosé quotidiennement la créatine et la créatinine des urines recueillies quantitativement et rapporté toutes les valeurs à 100^{g} de poids vif.

Dans nos conditions expérimentales, les rats témoins n'éliminent jamais plus de 1^{mg} de créatine par 100 g/24 heures. L'injection sous-cutanée de thyroxine provoque une augmentation de la créatinurie dont le maximum est atteint après 48 heures. Nous retrouvons ici un temps de latence identique à celui qu'avait observé Le Breton dans ses études sur les échanges. Comme le montre la courbe suivante, construite à l'aide de moyennes, il n'y a pas de relation simple entre les doses de thyroxine injectées et le taux de la créatine urinaire.

La région de la courbe la plus intéressante en vue d'une application quantitative est celle qui correspond à des injections de thyroxine de l'ordre de 10 γ; cette dose détermine une créatinurie notable (2,5 à 2^{mg},7) sans surcharge hormonale abusive. Pour des quantités inférieures, le taux de la créatine urinaire demeure trop voisin des valeurs physiologiques pour être significatif. Pour des doses supérieures, la pente de la courbe est trop faible. Nous avons donc admis

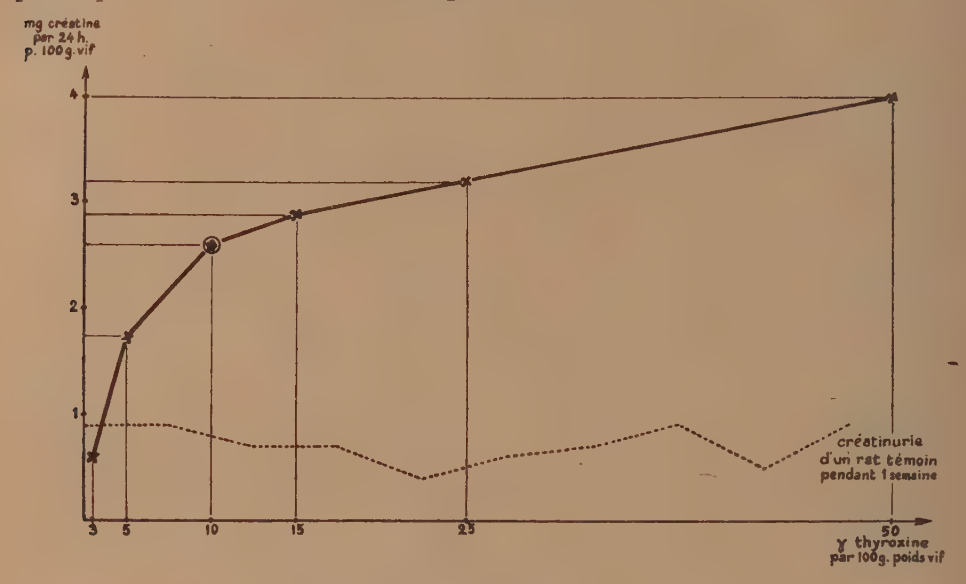
---

(1) Séance du 21 octobre 1946.

(2) S. Guénot, *Comptes rendus*, **222**, 1946, pp. 1412-1413.

que le seuil d'action de la thyroxine sur la créatine urinaire se situait dans nos conditions expérimentales à 10^{γ} par 100^{g} vif.

Bien qu'arbitrairement délimitée, cette réponse physiologique, vérifiée sur de très nombreux animaux, présente une précision et une constance telles qu'elle peut servir à une estimation quantitative.



Créatinurie expérimentale du rat, en fonction de doses croissantes de thyroxine (injections s/s cutanées)

C'est sur cette base que nous avons titré l'activité thyroxinienne de deux caséines iodées administrées par injection sous-cutanée en solution aqueuse légèrement ammoniacale. Il suffit en effet de déterminer la plus petite quantité de ces produits qui provoque une créatinurie supérieure à 2^{mg}; cette dose renfermera 10^{γ} de thyroxine active. Dans nos essais cette quantité minima s'est établie à $1^{mg},5$ pour un produit et à $0^{mg},75$ pour l'autre. On en déduit que le premier échantillon renferme 0,65 % de thyroxine active et le second 1,3 %. Il convient de noter qu'avec de tels produits la créatinurie n'atteint son maximum qu'au bout de trois jours; ce freinage est peut-être attribuable à la présence de grosses molécules protéiniques.

Parallèlement à nos essais, ces mêmes protéines ont été titrées dans d'autres laboratoires par voie chimique (dosage de l'iode thyroxinien) et par les mesures biologiques classiques telles qu'augmentation des échanges et métamorphose des têtards. Nous aurons prochainement l'occasion de rendre compte des divers résultats et de démontrer la validité de la technique que nous proposons et qui peut ainsi se résumer :

Dans les conditions expérimentales définies ci-dessus, le seuil d'action de la

thyroxine sur la créatinurie s'établit à 10^{γ} par 100^{g} vif, et cette *dose critique* peut servir d'étalon de mesure pour l'activité thyroxinienne. Ce nouveau test a l'avantage de la rapidité, puisqu'il s'agit d'atteindre d'emblée un seuil et non d'établir un palier comme dans les autres méthodes biologiques.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la purification de l'amylase pancréatique.* Note ([1]) de M. NGUYEN-VAN-THOAI et Mme BERNÈRE-SILHOL, présentée par M. Maurice Javillier.

Les préparations amylasiques de pancréas les plus actives que l'on ait jusqu'ici obtenues sont, les unes, décrites comme des protéines ([2]), les autres, comme exemptes de celles-ci ([3]). Les premières ont été obtenues par fractionnement à l'alcool et au sulfate d'ammonium, les secondes, par adsorption. Tout récemment K. H. Meyer, E. H. Fischer et P. Bernfeld ont préparé une amylase pancréatique hautement active, homogène à l'électrophorèse, très instable à la conservation et à la dialyse ([4]).

En vue d'étudier les rapports de l'amylase avec les processus de déphosphorylation de l'amidon, nous nous sommes proposé d'isoler cet enzyme à partir du pancréas.

La glande décortiquée, broyée, est extraite pendant une heure à 4°C. par de l'acétone à 25 %, contenant du ClNa 10^{-1}M. Après centrifugation, la solution, amenée à pH 5,3 pour précipiter la majeure partie des globulines, est filtrée, puis traitée par de l'acétone à 65 %. Le précipité est repris par une solution de ClNa 10^{-1}M. Une fois clarifiée, la solution est amenée à nouveau à pH 5,3, centrifugée, traitée par l'acétone à 35 %. Le précipité est éliminé et la solution est enrichie en acétone jusqu'à concentration de 65 %. Après centrifugation, le culot est lavé trois fois à l'acétone et desséché sous vide. Le produit brut obtenu titre environ 20 000 unités Shermann ([5]); il conserve son activité durant plusieurs mois.

Pour la purification de l'enzyme, le produit précédent est pulvérisé et dissous dans une solution de ClNa 10^{-1}M. L'extrait est amené à pH 5,3 et centrifugé. Il est précipité par de l'acétone à 56 %, puis à 58 %, enfin à 61 %.

La troisième fraction, comprise entre 58 et 61 % d'acétone, est la plus active (16 millions d'unités Shermann). En présence d'un empois à 2 % d'amidon naturel, en solution au tampon de phosphate 10^{-2}M et de ClNa 10^{-1}M, à 50° C.

([1]) Séance du 28 octobre 1946.

([2]) H. C. SHERMANN, M. CALDWELL et M. ADAMS, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 1926, p. 2947; *Journ. Biol. Chem.*, **88**, 1932, p. 195.

([3]) R. WILLSTAETTER, E. WALDSCHMIDT-LEITZ et A. HESSE, *Zeits. physiol. Chem.*, **125**, 1923, p. 132; **126**, 1923, p. 149; **142**, 1924, p. 14; E. WALDSCHMIDT-LEITZ et M. REICHEL, *ibid.*, **204**, 1932, p. 197.

([4]) *Experientia*, **2**, 1946, p. 362.

([5]) Le produit Shermann titre 3000 unités. A. PURR, in *Methoden der Fermentsforschung de E. Bamann et Myrbäck*, **11**, 1941, p. 1881.

et à pH 6,8, une quantité d'enzyme correspondant à 1g de N libère 10,721 molécules-grammes de maltose par minute (microdosage selon G. Bertrand). Le produit obtenu est du même ordre d'activité que celui décrit par Meyer, Fischer et Bernfeld.

Il présente toutes les réactions des protéines et contient 15 % d'azote. Il est réducteur à l'iode, mais, contrairement à certaines assertions relatives à la présence de sucre dans l'amylase [6], il ne donne aucune réaction positive avec les réactifs ordinaires des oses, avant comme après hydrolyse acide (en présence de SO_4H_2 2*n* pendant 3 heures).

Il perd environ la moitié de son activité par conservation pendant 16 heures à 4° C., par dialyse à 4° C. ou par incubation durant 15 minutes à 40° C. en présence de solution au tampon de phosphate 10^{-2}M (pH 6,8) et de ClNa 10^{-1}M.

Il est exempt de maltase. Après un contact avec une solution à 2 % de maltose à pH 6,8, on n'observe aucune hydrolyse après 24 heures à 37° C. La préparation est également dépourvue de toute activité phosphatasique. Incubée pendant 1 heure à 40° C. à pH 6,8 ou à pH 8,8, en présence de solution *m*/50 de glycérophosphate de Na, monophénylphosphate de Na, diphénylphosphate de K, pyrophosphate de Na, elle ne libère aucune trace d'acide phosphorique ou de phénol. Elle ne déphosphoryle pas non plus les empois d'amidon naturel de pomme de terre ou de blé.

Son pouvoir peptisant est par contre très élevé. Des empois à 2 % d'amidon naturel, préalablement portés à 40° C., se fluidifient et se clarifient instantanément (par simple retournement du tube à essai), en présence de la solution enzymatique (rapport enzyme-substrat 1/2000). Cette observation est en désaccord avec les travaux selon lesquels la fluidification de l'empois d'amidon est liée à la déphosphorylation de ce dernier sous l'action d'un enzyme spécifique, l'amylophosphatase [7].

Conclusions. — Les fractionnements à l'acétone en présence de ClNa ont permis d'obtenir à partir des extraits de pancréas, une préparation amylasique hautement active. Elle se présente comme une protéine exempte de tout constituant glucidique. Elle est exempte de maltase et de toute activité phosphatasique. Son pouvoir peptisant et fluidifiant n'est lié à aucun processus de déphosphorylation.

---

(6) R. Ito, *J. Biochem.*, Japan, **23**, 1936, p. 126; Ninomiya, *ibid.*, **31**, 1940, p. 421.

(7) M. Samec, *Ergebn. d. Enzymfchg*, 9, 1943, p. 89; F. Waldschmidt-Leitz et K. Mayer, *Zeits. physiol. Chem.*, **236**, 1935, p. 268; E. Waldschmidt-Leitz, M. Samec et K. Mayer, *ibid.*, **250**, 1937, p. 192; K. Mayer et M. K. Mayer, ibid., **267**, 1940, p. 115.

MÉDECINE. — *Recherches expérimentales sur la carence en vitamines du babeurre* (*Avitaminoses* A, C *et* B). Note [1] de MM. **Georges Mouriquand, Jacques Rollet** et Mme **Violette Edel**, présentée par M. Hyacinthe Vincent.

Les pédiâtres savent que le babeurre est un excellent *aliment médicament*, notamment contre les gastro-entérites du nourrisson. Il sert fréquemment d'intermédiaire entre la diète hydrique et la réalimentation lactée. Il est dans la plupart des cas bien toléré par les tubes digestifs intolérants au lait ordinaire. C'est cette tolérance, qui, dans certains cas, le fait employer exclusivement pendant plusieurs mois chez des nourrissons dont les troubles digestifs sont à redouter. Or, la prolongation de son emploi peut mettre en relief son caractère d'aliment déséquilibré et carencé. On connaît des cas de xérophtalmie (avitaminose A, Bloch, Mouriquand, R. Clément etc.) et de scorbut (avitaminose C) qui permettent d'affirmer au moins ces deux carences de l'aliment envisagé.

Nous nous sommes demandé si l'expérimentation biologique pourrait, elle aussi, mettre en évidence ces deux carences, ainsi que d'autres, non encore affirmées par les faits cliniques.

Babeurre et xérophtalmie expérimentale (Avitaminose A). — Chez les Rats jeunes soumis au régime classique de l'avitaminose A (contenant : graisse 0, glucides 76 %, protides 17 % etc., 344 calories %), les premiers signes cornéens appréciés au biomicroscope à fente de Gullstrand apparaissent du 15e au 25e jour, et la xérophtalmie clinique du 30e au 35e jour.

Chez les Rats jeunes soumis au régime du riz bouilli, aliment déséquilibré et pluricarencé (azote 2,77, lipides 0,07, glucides 27, calories 119 %), les lésions biomicroscopiques apparaissent du 15e au 25e jour, les signes cliniques du 30e au 40e jour.

Des Rats de même âge ont été mis au régime exclusif du babeurre en poudre (lipides 0,12, protides 22, glucides 66 %, 310 calories %). Les signes biomicroscopiques sont apparus chez eux du 25e au 30e jour, la xérophtalmie clinique vers le 40e jour. (Elle a rapidement guéri par l'introduction dans la ration de faibles doses de vitamine A.)

Babeurre et scorbut (avitaminose C). — Des Cobayes jeunes ont été mis à notre régime scorbutique (Mouriquand et Michel), d'autres à ce régime plus 1/4 de babeurre en poudre. Chez les uns et les autres, les manifestations typiques du scorbut sont apparues vers le 14e ou 15e jour, la mort est survenue chez les uns et les autres entre le 27e et le 31e jour. L'autopsie a montré les mêmes lésions scorbutiques (hémorragies musculaires, ramollissement osseux, etc.) chez les témoins aussi bien que chez les Cobayes nourris au babeurre.

---

(1) Séance du 28 octobre 1946.

Nos recherches antérieures ont montré que des doses de 1/10e de milligramme d'acide ascorbique allongeaient de 15 à 20 jours la vie des Cobayes soumis au régime scorbutigène.

La carence du babeurre en vitamine C apparaît donc comme pratiquement totale.

Babeurre et béribéri expérimental (avitaminose B). — Pour apprécier la carence du babeurre en vitamine B (complexe), nous avons mis des Pigeons au régime de 3/4 de riz poli, plus 1/4 de babeurre en poudre. Les uns et les autres ont rapidement présenté une baisse de l'indice chronologique vestibulaire de Bourguignon, et vers le 20e jour des crises convulsives béribériques classiques. Celles-ci ont été rapidement jugulées par l'injection de vitamine B, précisant ainsi leur origine.

Babeurre et autres carences (test de l'épilation). — Nos Rats préadultes (50 à 80^g au départ) ont présenté 8 fois sur 11 vers le 50e jour une importante épilation s'étendant de la tête au dos, à l'abdomen. S'agissait-il d'une épilation relevant de la carence d'autres vitamines du groupe B (acide pantothénique, biotine) ? C'est ce que nous ne saurions dire dans l'état actuel de nos recherches. Fait à retenir, tous nos animaux restant au même régime ont progressivement vu repousser leurs poils en 30 à 40 jours.

En résumé, l'expérimentation comme la clinique mettent en relief la carence du babeurre en vitamines A et C. L'expérimentation met, de plus, en évidence la carence en vitamine B et peut-être en autres vitamines du groupe B.

A 16^{h}5^m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16^{h}35^m.

L. B.

ERRATA.

—

(Séance du 14 octobre 1946.)

Note de MM. *Hubert Forestier* et *Noël Perbet*, Influence de l'eau adsorbée sur la vitesse de réaction entre l'oxyde de fer (III) et l'oxyde de nickel :

Page 576, lignes 10 et 11 en remontant, *au lieu de* absorbée, *lire* adsorbée.